N° d'enregistrement
Faculté des Sciences de Bordeaux
n° 298

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Michelle ARCHIMBAUD - POTHERAT

Contribution à l'étude des transferts des eaux de nappes profondes à l'aide de quelques éléments traces

Soutenue le 6 juillet 1970 *devant la Commission d'Examen :*

MM.	M. VIGNEAUX	Président
	G. CHARLOT, Membre de l'Institut	)
	P. HAGENMULLER	) Examinateurs
	P. LEVEQUE	)
	J. VOLVEY	)

— 1970 —

N° d'enregistrement
Faculté des Sciences de Bordeaux
n° 298

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES NATURELLES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Michelle ARCHIMBAUD - POTHERAT

Contribution à l'étude des transferts des eaux de nappes profondes à l'aide de quelques éléments traces

Soutenue le **6** juillet **1970** *devant la Commission d'Examen :*

MM.	M. VIGNEAUX	Président
	G. CHARLOT, Membre de l'Institut	)
	P. HAGENMULLER	) Examinateurs
	P. LEVEQUE	)
	J. VOLVEY	)

— 1970 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doyens honoraires : M. BRUS

M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PASCAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543528_0001

M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
Mlle LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LOCHET	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiolgie animale
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU	Informatique
M. FRESNEL	Calcul infinitésimal
M. SOURISSEAU	Chimie
M. VINDT	Biologie végétale

M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie Physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie oenologique
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. BERNET	Génétique
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. DRESS	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie Générale

M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif :

M. LLORENS.

AVANT PROPOS

Cette étude est inscrite dans le cadre d'un contrat de l'action concertée de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique du Comité de l'eau portant sur "la méthodologie d'étude du bilan et du renouvellement des nappes profondes par les méthodes de datation".

Le responsable scientifique de cette étude, Monsieur le Professeur LEVEQUE, a bien voulu me demander d'étudier le problème de certains phénomènes hydrodynamiques affectant les nappes profondes par l'intermédiaire des éléments traces. Les études portant sur le point principal du contrat, c'est-à-dire la datation des eaux à l'aide du carbone 14 et du tritium, devait être dans le schéma initial confirmé ou infirmé par les résultats des mesures des éléments traces at par les interprétations que l'on pouvait en retirer.

Je remercie bien vivement la D.G.R.S.T. d'avoir permis l'élaboration de cette étude sur un plan d'action concertée, ainsi que Monsieur le Professeur LEVEQUE, responsable scientifique, qui par ailleurs, m'a prodigué de nombreux conseils et m'a soutenue patiemment dans les difficultés que j'ai rencontrées.

Monsieur le Professeur VIGNEAUX m'a, de son côté, vivement incitée à réaliser cette étude et a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury. Il m'a également souvent conseillée et sa grande connaissance des caractéristiques géologiques assez complexes du Bassin d'Aquitaine a été pour moi la base la plus solide que je pouvais trouver dans un pareil domaine qui ne m'était pas particulièrement familier.

Monsieur CHARLOT, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, et Monsieur HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, ont bien voulu accepter de juger ce travail dans le domaine de la chimie analytique. Je leur adresse ici l'expression de ma gratitude.

.../

Au Commissariat à l'Energie Atomique, Monsieur PECQUEUR, Directeur Délégué chargé de la Sous-Direction de l'Uranium Enrichi, et Monsieur VOLVEY, Directeur du Centre de PIERRELATTE, ont bien voulu m'autoriser à soutenir et ultérieurement à publier cette thèse. Ils m'ont donné tous les moyens pour réaliser ce travail. Je leur adresse tous mes remerciements et également ma profonde reconnaissance.

Je ne peux oublier les facilités et l'aide que m'ont accordées Messieurs COLLOMP et SIMEON, ainsi que les nombreux encouragements qu'ils m'ont prodigués.

Monsieur RICHEZ, Secrétaire de la CETAMA, m'a également aidé, qu'il en soit remercié ici.

Au Laboratoire de Radiogéologie et de Mécanique des Roches, j'ai usé et peut-être parfois abusé de l'aide de Monsieur SEYVERAC, qui a bien voulu rechercher pour moi de nombreux documents concernant les forages, les classer et me fournir tous les éléments de base dont j'avais besoin.

Monsieur KLINGEBIEL, Maître de conférence, Monsieur LATOUCHE, Ingénieur au C.N.R.S., Monsieur GAYET, assistant dans le laboratoire de Monsieur le Professeur VIGNEAUX, ont solidement guidé mes pas bien hésitants lors de l'élaboration de l'exposé succint sur les caractéristiques géologiques du Bassin d'Aquitaine.

Dans ce laboratoire, Messieurs BELIARD et POITRINAL, qui ont effectué l'ensemble des prélèvements, m'ont également rendu service.

Je tiens à exprimer enfin ma profonde reconnaissance à tous mes collaborateurs du Groupe d'Etudes et Mesures Chimiques du Centre de PIERRELATTE, spécialement Messieurs BERTRAND, NOEL, RUIZ et TREHIN, qui, par leur application et leur compétence, ont contribué à l'obtention de tous les résultats des analyses chimiques.

Par ailleurs, je remercie Monsieur TROUVE, Ingénieur au Bureau des Mathématiques de ce Centre, de m'avoir guidé dans le calcul des coefficients de corrélation par ordinateur.

Enfin, Madame BELTZUNG, qui a eu la lourde tâche de procéder à la mise au point matérielle de ce travail, a également droit à mes remerciements, en raison de sa compétence et de sa patience.

--- ooo ---

S O M M A I R E

Pages

I - INTRODUCTION : But de l'étude 1

PREMIERE PARTIE

2 - NECESSITE D'UNE SERIE DE MISES AU POINT DES DOSAGES DES DIFFERENTS ELEMENTS TRACES 5

2 - 1 - FLUOR 6
- Distillation 7
- Méthodes de dosage 8
- Mode opératoire de la méthode choisie 13

2 - 2 - BROME 15
- Choix de la méthode 16
- Dosage colorimétrique à la phénol sulfonephtaléine 24
- Mode opératoire 35

2 - 3 - IODE 44
- Choix du dosage 45
- Méthode catalytique 45
- Préparation de l'échantillon 47
- Etudes des conditions de manipulation - Mode opératoire 5I

2 - 4 - URANIUM
- Méthode de dosage de l'uranium 7I
- Mode opératoire 76

2 - 5 - THORIUM 79
- Séparation du thorium 80
- Dosage du thorium 83
- Mode opératoire 85

2 - 6 - BORE 90
- Méthode de dosage 9I
- Mode opératoire 99

2 - 7 - CERIUM I01
- Propriétés d'oxydo-réduction I02
- Extraction du cérium par un solvant organique I02
- Spectrophotométrie I03
- Dilution isotopique I06
- Fluorimétrie I08
- Mode opératoire - Résultats I09

DEUXIEME PARTIE

3 - RESULTATS ET EXPLOITATION

3 - 1 - RESUME DES CARACTERISTIQUES GEOLOGIQUES GENERALES DU BASSIN D'AQUITAINE II6

3 - 2 - ETUDE DES RESULTATS QUANTITATIFS I20
- Essais de détermination des circuits des transferts des nappes I2I
- Essais de comparaison de "profils" d'eau I25

3 - 3 - COEFFICIENTS DE CORRELATION I28
- Bref rappel de bases du calcul de corrélation I29
- Facteurs de corrélation des eaux du Bassin d'Aquitaine I30

3 - 4 - EXPLOITATION GEOLOGIQUE DES RESULTATS D'ANALYSE DU BORE I43
- Etude de la concentration en bore I44
- Exploitation géochimique I48

4 - RESUME - CONCLUSION I50

ANNEXE I54

ANNEXE I : Tableau de résultats général I55
ANNEXE II : Tableaux de résultats par étage I6I
ANNEXE III : Description Auto-Analyseur I68
ANNEXE IV : Carte I72

5 - BIBLIOGRAPHIE I73

I N T R O D U C T I O N

Les implantations de sociétés humaines et le développement des civilisations ont toujours été conditionnés par les ressources en eau.

Fleuves et rivières ont été, depuis la plus haute antiquité, des voies de pénétration prédominantes et leurs rives ont vu se développer des cités et des sociétés successives.

Autrefois les possibilités en eau étaient surtout limitées par l'insuffisance des techniques de reconnaissance et d'exploitation. Actuellement, au contraire, l'augmentation démographique et l'évolution des besoins ont vite révélé l'insuffisance des ressources et parfois des réserves, ainsi que la surexploitation des nappes et les pollutions multiples.

Il est donc devenu indispensable de procéder à l'établissement de bilans hydrologiques précis sur tous les lieux de concentration humaine ou industrielle existant ou à créer et représentant des points de consommation d'eau localisés mais souvent considérables.

Aucune agglomération ne peut se construire ou se développer, aucune industrie ne peut se créer si l'on n'est pas assuré de pouvoir disposer de quantités suffisantes d'eau de qualité déterminée , sans faire appel aux réserves fossiles , très rarement renouvelables.

La valorisation des ressources aquifères est, en conséquence, un impératif vital à une époque où l'on fait déjà appel à des solutions ou à des techniques réputées impossible il y a quelques années, tel que le dessalement de l'eau de mer.

Pour remplir leur mission, les spécialistes des eaux disposent de nombreuses techniques intéressant géologie et écologie, en passant par la chimie des éléments traces des eaux, aussi bien que dans l'établissement des bilans et des renouvellements des nappes. En effet, la connaissance la plus précise possible de la composition des eaux semble présenter un intérêt non négligeable dans les études et les recherches hydrologiques.

.../

La mission de l'hydrogéologue ne s'arrête donc pas à l'évaluation des débits et des caractéristiques des aquifères, elle se prolonge vers les études de datation des eaux, à l'identification des horizons réellement aquifères, grâce à un inventaire de base géochimique qui doit être suivi périodiquement d'analyses de contrôle.

Chaque eau présente une composition et une structure physico-chimique qui est le reflet de son origine, de son âge, des terrains qu'elle a traversés ou dans lesquels elle se trouve stockée enfin, de l'utilisation qui en a été faite.

De part ce fait, la balance anions-cations est variable et l'on peut détecter dans certaines eaux des éléments à très faibles concentrations qui ne se trouvent pas ailleurs ou qui peuvent s'y trouver à des concentrations différentes.

Il en résulte que la présence de certains corps ou éléments rend possible une meilleure compréhension des mouvements et des liaisons entre certains aquifères, en effet il peut y avoir communication entre :

- des nappes de niveaux différents
- des lacs
- ou des étangs et des nappes souterraines que l'on mettra assez facilement en évidence par la comparaison de leurs analyses respectives surtout si leur composition initiale est différente.

Des effets de drainance ont déjà été mis en évidence à l'aide de déterminations de carbone 14 ; cependant le dosage des éléments à très faibles concentrations est apparu indispensable à la compréhension des cheminements à travers les séries géologiques.

Depuis 1965, nous nous sommes intéressés à des problèmes de pollution des eaux de surface et souterraines et à des déterminations de vitesse de déplacement de nappes. Nous avons alors constaté que peu de méthodes d'analyses de traces dans les eaux avaient été étudiées.

Nous avons donc été conduits à mettre au point des dosages d'éléments traces dans les eaux. Effectivement, dans la plupart des analyses que nous avons eu à effectuer, les méthodes existantes ne permettaient pas d'obtenir une sensibilité suffisante. Nous avons dû adapter ces méthodes, soit grâce à un matériel

.../

plus évolué, soit en améliorant le dosage chimique lui-même, par une étude plus approfondie de la réaction chimique analytique.

Dans ce mémoire, nous nous proposons de mettre en évidence le rôle géochimique et hydrologique de l'analyse des éléments traces, de préciser certaines méthodes de dosage et de montrer quelques unes des applications possibles.

Les nombreuses analyses que nous avons effectuées ont porté principalement sur les eaux de 60 forages des nappes du Bassin d'Aquitaine, grâce à la connaissance de la profondeur et des coupes lithostratigraphiques on a pu déterminer l'étage de l'aquifère, soit au total :

- 41 de l'Eocène
- 9 du Crétacé
- 5 de l'Oligocène
- 5 du Miocène.

Les prélèvements se répartissent géographiquement dans différentes régions comme l'indique le tableau de la page suivante et la carte (annexe IV).

Afin d'étudier les possibilités d'identification d'une eau par analyse chimique, nous avons analysé dans ces eaux 12 éléments :

- les halogènes : fluor, chlore, brome, iode,
- les alcalins, alcalino terreux : sodium, potassium, calcium, magnésium,
- les oligoéléments : cérium et bore.

La première partie de ce mémoire indique les méthodes chimiques particulières qui ont été employées pour le dosage du fluor, du brome, de l'iode, de l'uranium, du thorium, du bore et du cérium (les alcalins alcalino terreux étant dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique, le chlore par potentiométrie avec le nitrate d'argent).

La seconde partie indique les résultats obtenus pour les différents forages, ainsi qu'une exploitation mathématique et géologique.

CRETACE	EOCENE	OLIGOCENE	MIOCENE
- Médoc			
Soulac	Carcans		
Verdon	Castelnau		
Paüillac 2	Couquèques		
Ludon	Margaux Chateau		
	Margaux Municipalité		
	St Christoly du Médoc		
	St Estèphe		
	Pauillac 3 - 4		
- Blayais			
	Blaye		
	Villeneuve de Blaye		
	St André de Cubzac		
- Extrême Est			
Dorgerac	Eymet		
- Libournais et Bordeaux Nord-Est			
	Libourne		
	Coutras		
	St Foy la Grande		
	St Seurin s/Isle		
- Entre deux mers			
Ambarès la Grave	Ambès Caltex		
Bassens Pierrefitte	Ambès Carbon Black		
	Ambès Communal		
	Ambès E.D.F.		
	Ambès Esso		
	Bassens Baranquine		
	Bassens Everitube		
	Moulon		
	Langoiran		
- Bordelais			
Pessac 1	Bègles	Pessac 2	
Blanquefort	Bordeaux Hamelin		
	Bordeaux Bruges		
	Villenave d'Ornon		
	Talence		
- Réolais			
	La Réole		
	Landerrouet		
	Sauveterre de Guyenne		
- Bordeaux Ouest			
	Abatilles	Andernos	Cazaux
	Arcachon		
	Arès		
- Bordeaux Sud			
	Barp 1	Barp 2	Barp communal
	Cabanac	Salles	
	Castres	Cellulose du Pin	
	Toulenne		
	Cérons		
- Landes			
			Cudos
			Goualade
			Lerm et Musset

P A R T I E I

NECESSITE D'UNE SERIE DE MISES AU POINT DE DOSAGES DES DIFFERENTS ELEMENTS ENVISAGES

FLUOR

L'anion fluorure est le premier halogénure de la classification de MENDELEIFF.

Il est très électro-négatif.

Il forme des complexes très stables avec de nombreux métaux : Al - Zr - Th.

Dans les eaux de nappes phréatiques, à priori ces éléments sont en faible quantité et ne devraient pas nous gêner dans le dosage, mais pour confirmer nos résultats nous avons préféré au préalable éliminer ces ions gênants.

La méthode la plus connue de séparation des fluorures est la distillation de WILLARD et WINTER (1).

I - DISTILLATION

En milieu acide et à 127° C, en présence de silice, l'acide silicofluorhydrique SiF_6H_2 se forme. Il est volatil à 127° C, il distille donc alors que les ions gênants restent dans le ballon et que les fluorures sont au fur et à mesure décomplexés.

- APPAREILLAGE

a) Une chaudière qui fournit de la vapeur d'eau ;

b) L'appareil à distillation (2) (fig. 1) comprenant :

- une enveloppe extérieure contenant un solvant organique de point d'ébullition légèrement supérieure à 127° C en l'occurence de l'alcool isoamylique (Eb = 135° C). La distillation, grâce à ce solvant, s'effectuera toujours à température rigoureusement constante.

- un vase intérieur contenant l'échantillon en milieu acide en présence de silice,

- la vapeur d'eau est surchauffée dans la première enveloppe avant de barboter dans l'échantillon,

- un thermomètre en haut de l'appareil qui permet de vérifier la température de distillation de l'acide silicofluorhydrique,

.../

- un réfrigérant descendant qui condense le distillat.

- REACTIFS

Le seul réactif que l'on introduit dans l'appareillage est de l'acide perchlorique concentré (d = 1,67).

Nous préférons l'acide perchlorique à l'acide sulfurique car lors de la distillation nous avons constaté qu'une partie de l'acide sulfurique, à la température de 127° C, distillait également et les sulfates pouvaient être gênants par la suite (3).

L'acide perchlorique à cette température ne distille pas.

Pour une dizaine de distillation on utilise environ 3 g de laine de verre qui fournit la silice.

Etant donné que nous n'avons envisagé la distillation des fluorures que pour confirmer certains résultats, nous avons recherché une méthode de dosage rapide, très sensible et sélective pour les fluorures.

II - METHODES DE DOSAGE

La plupart des méthodes de dosage du fluor sont basées sur une formation de complexe du fluor avec un métal.

a) METHODE VOLUMETRIQUE

- On complexe le fluor avec une solution étalon de thorium, en présence d'un indicateur coloré de thorium (4). On précipite les fluorures par le nitrate de plomb que l'on peut doser en retour par complexométrie (5) (6).

.../

b) METHODE POTENTIOMETRIQUE

On précipite les fluorures par une solution de nitrate de lanthane ; le point d'inflexion de la courbe de variation de pH correspond à la précipitation exacte de tous les fluorures (7).

Les sensibilités de ces méthodes sont de l'ordre de 20 mg/l.

c) METHODES COLORIMETRIQUES

Les méthodes spectrophotométriques du dosage de fluor sont nombreuses, il y a deux catégories très différentes :

- α) Les méthodes indirectes :

Un complexe coloré est formé entre un métal et un réactif organique.

Le métal est choisi de telle sorte qu'il donne un complexe avec les fluorures et que la constante de dissociation de ce complexe K_F soit plus faible que celle du complexe métal - réactif organique K_R.

Ainsi le complexe métal - réactif organique étant formé, il sera détruit en partie en présence de fluorures au détriment du complexe métal - fluorure qui se forme plus facilement.

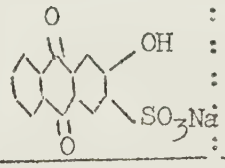
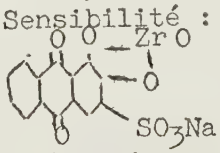
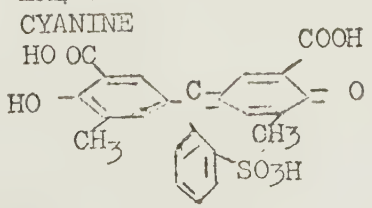
On mesure la densité optique :

- du complexe métal - réactif avant l'introduction de fluorures
- du complexe métal - réactif après l'introduction de fluorures.

On effectue un dosage indirect des fluorures.

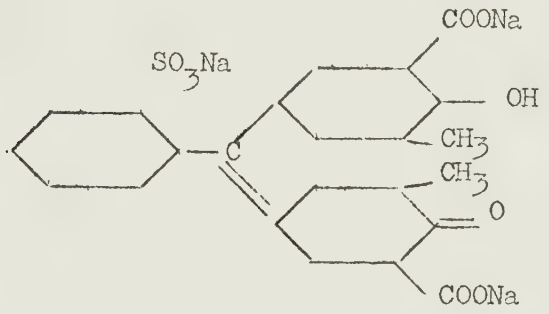
De nombreux métaux se prêtent à ce type de méthode.

.../

METAL	REACTIF	CARACTERISTIQUE	REF.
URANYLE	ARSENAZO III	PH = 3 λ = 620 mμ	8
ALUMINIUM	ARSENAZO III	pH = 3 λ = 580 mμ Sensibilité : 80 μg/l	8
ZIRCONIUM	ARSENAZO III	pH = 1 λ = 620 mμ Sensibilité : 320 μg/l	8
THORIUM	ARSENAZO III	pH = 1,4 λ = 600 mμ Sensibilité : 200 μg/l	8
THORIUM	ALIZARINE ROUGE S. 	pH = 2,8 λ = 525 mμ Sensibilité 20 μg/l	9
ZIRCONIUM	ALIZARINE ROUGE S.	λ = 520 mμ Sensibilité : 50 μg/l  1 < pH < 7 Extraction du complexe dans le pentanol Elimination interférence aluminium	10 11 12 13 14
ALUMINIUM	ERIOCHROME CYANINE 	5 < pH < 7 λ = 535 mμ Sensibilité : 20 μg/l	15

Avant 1963, la méthode la plus utilisée pour la détermination des fluorures dans les eaux potables (16 - 17) était la méthode énoncée par S. MEGREGIAN (18), fondée sur la décoloration du complexe.

Eriochrome cyanine - Zirconium



Les ions interférents sont principalement les phosphates, l'aluminium, les sulfates. Certains auteurs conseillent d'augmenter (19 - 20) le pH pour éliminer l'action de l'aluminium (21), de précipiter les sulfates (22).

C'est pour une mole de Zirconium et 2 moles d'Eriochrome cyanine que l'on obtient la plus grande sensibilité (23).

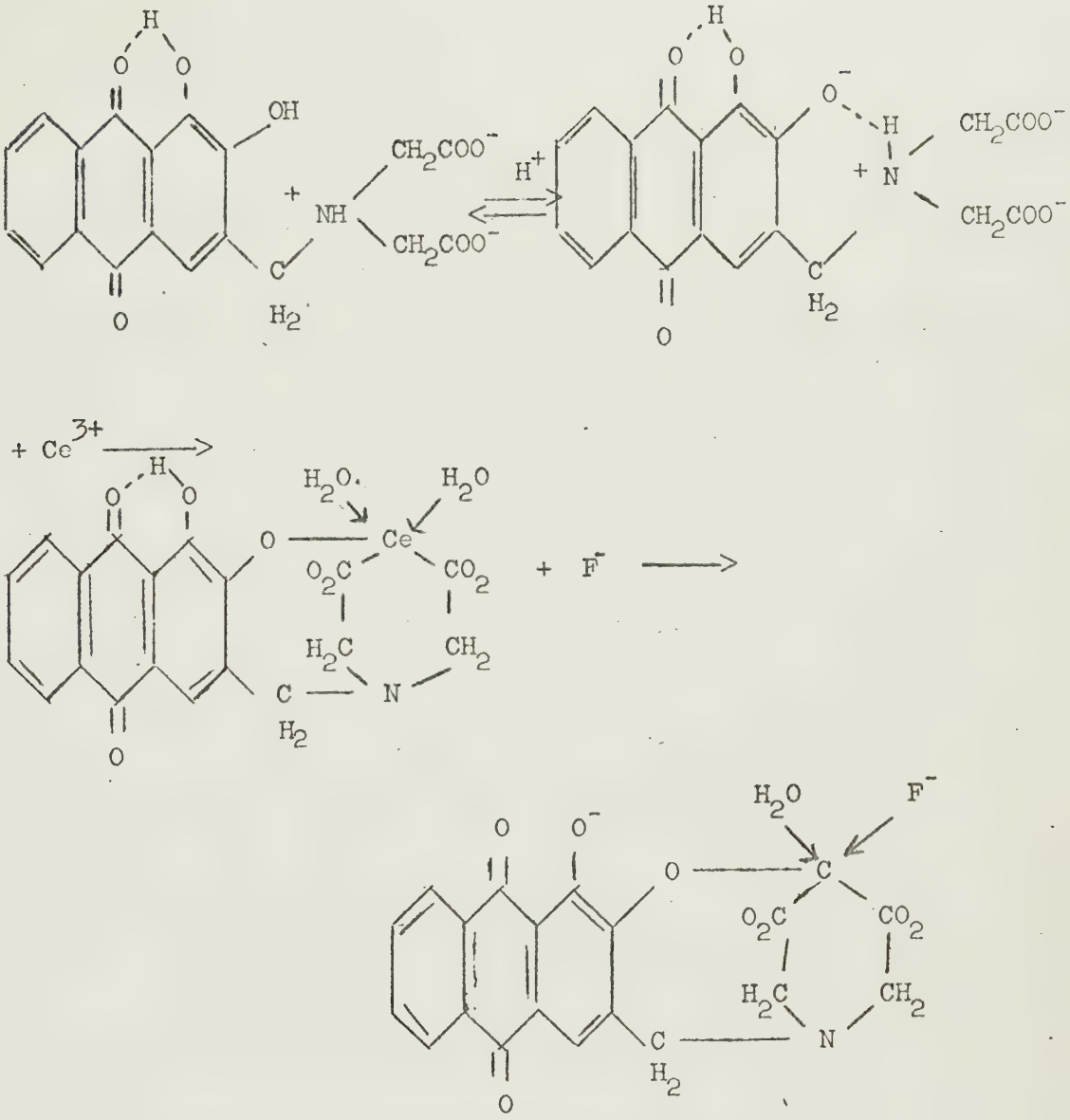
Cependant, toutes ces méthodes indirectes étaient inélégantes, entraînant de plus grandes erreurs que dans un dosage direct, et sensibles à plus d'ions gênants.

- β) Les méthodes directes :

Les méthodes de dosage direct des fluorures sont basées sur la formation d'un complexe tertiaire entre un lanthanide, l'alizarine complexon (3 - amino - méthylalizarin N N diacétic acid) et le fluorure (24 - 25 - 26 - 27 - 28).

R. BELCHER - M.A. LEONARD préconisent comme lanthanide le cérium et le lanthane. On obtient les schémas des complexes suivants (29).

.../



Dans cette réaction, seuls les complexants du fluorure gênent en particulier l'aluminium. La spécificité est liée aux propriétés électrophiles de l'anion F^- qui provoquerait un déplacement des électrons aux dépens du noyau aromatique et ensuite de la fonction phénolique dont il cause la déprotonisation (30). La sensibilité de la réaction est accrue en milieu acétonique.

En conclusion, nous avons choisi la méthode de dosage direct des fluorures.

.../

III - MODE OPERATOIRE DE LA METHODE CHOISIE

Dans les eaux où nous avions à analyser les fluorures, nous avons donc employé la méthode colorimétrique directe préconisée par R. BELCHER, M. LEONARD.

Les eaux souterraines que nous avions à doser se révèlent avoir des concentrations très variables ; nous opérions notre colorimétrie en fiole de 50 ml, en se reportant à une courbe d'étalonnage établie de 0 à 25 µg.

1) - REACTIFS

- Solution étalon de fluorures à 5 µg/ml

- Solution étalon de fluorures à 1 µg/ml

- Nitrate de lanthane 0,0167 M
  Dissoudre 3,616 g de nitrate de lanthane dans 500 ml d'eau.

- Alizarine complexon 0,0167 M (valable 15 jours) (1)
  Dissoudre 0,643 g d'alizarine dans 50 ml d'eau distillée puis ajouter de l'ammoniaque jusqu'à pH = 7.

- Solution tampon à pH = 4
  Dans une fiole jaugée de 1 000 ml :
  - 60 g d'acétate de sodium trihydraté,
  - 500 ml d'eau
  - 115 ml d'acide acétique
  - et eau distillée q.s.p. 1 000 ml.

- Réactif :
  Dans une fiole de 1 000 ml :
  - 660 ml d'acétone
  - 100 ml d'eau distillée
  - 136 ml de solution tampon
  - 20 ml de solution d'alizarine
  - 20 ml de solution de nitrate de lanthane
  - et eau distillée q.s.p. 1 000 ml

  Le réactif est valable 5 jours.

2) - COURBE D'ETALONNAGE

a) Dans des fioles jaugées de 50 ml on ajoute
- 0 ou 1 ou 2 ou 3 ou 4 ou 5 ml de solution étalon de fluorures à 5 µg/l,
- 15 ml de réactif
- eau distillée pour compléter à 50 ml.

.../

Après avoir laissé reposer 20 minutes, on effectue la lecture de la densité optique au spectrophotomètre à 620 mμ (courbe 3) par rapport au blanc ne contenant pas de fluorure, dans des cuves de 1 cm de passage optique. On obtient une courbe d'étalonnage de 5 à 25 µg/l (courbe 1).

b) Dans les mêmes conditions, mais

- d'une part avec la solution étalon de fluorures de 1 µg/l,
- et d'autre part en effectuant la lecture de densité optique dans des cuves de 5 cm de passage optique,

on obtient une courbe d'étalonnage de 1 à 5 µg/l (courbe 2).

3) - ECHANTILLONS

Chaque échantillon a été analysé au moins deux fois.

Dans une fiole jaugée de 50 ml on ajoute à une aliquote de l'échantillon comprise entre 1 et 30 ml et contenant

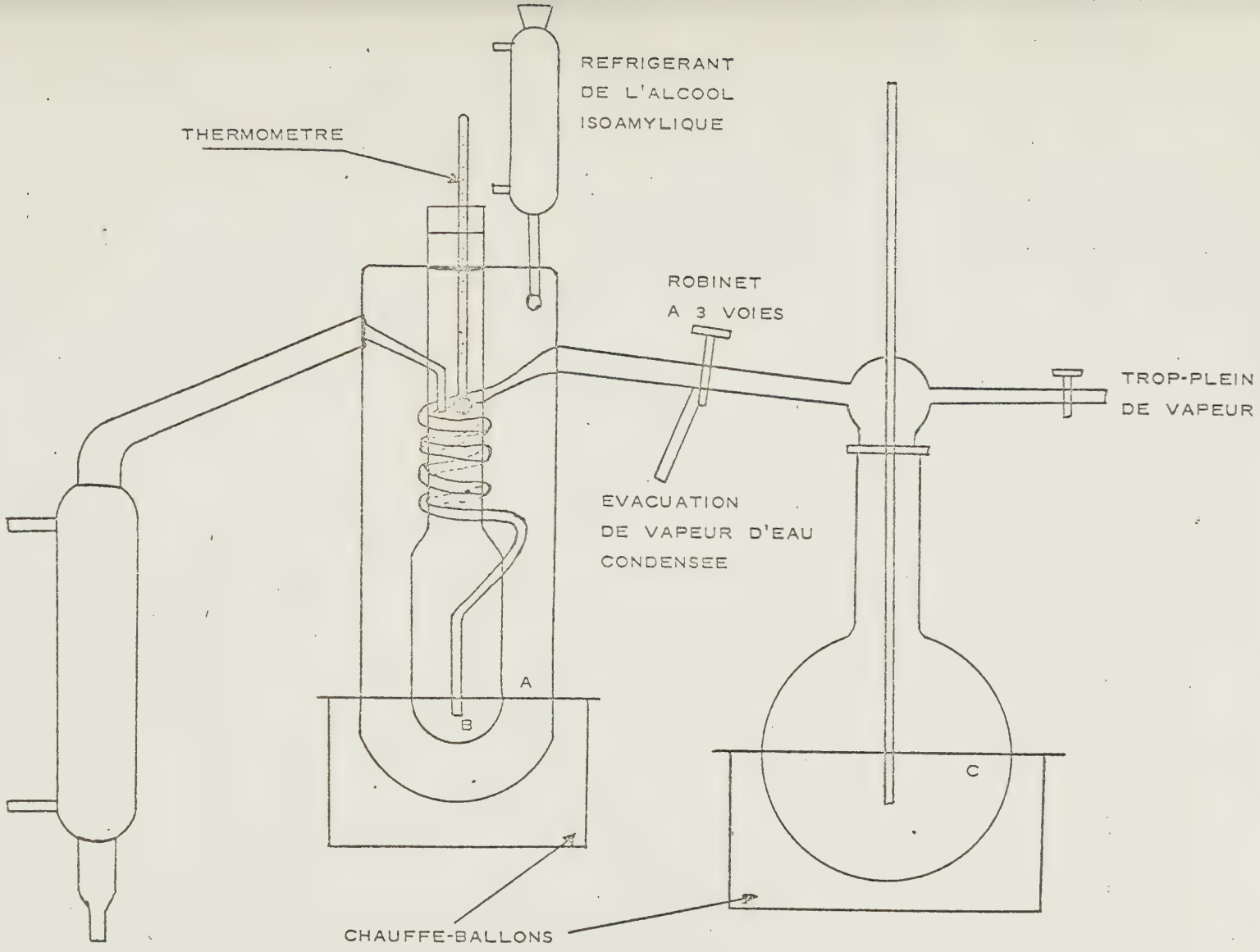
- entre 3 et 25 µg de fluorures, si on opère dans les conditions de la courbe d'étalonnage n° 1 ;
- entre 0,5 et 5 µg de fluorures, si on opère dans les conditions de la courbe d'étalonnage n° 2.

On procède ensuite de la même manière que pour les courbes d'étalonnage.

La limite de sensibilité de la méthode est dans ces conditions de 5 µg/l déterminé à 10 °/o près. L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

NOTA. - Pour certains échantillons, nous avons effectué des comparaisons de résultats obtenus sans ou avec distillation, en particulier pour les eaux peu ou très chargées en fluorures.

Nous n'avons pas constaté de différence supérieure aux erreurs inhérentes à l'analyse.



SCHEMA DE L'APPAREIL A DISTILLER

ROME

Le but de la mise au point est de doser des bromures à de très faibles concentrations (de l'ordre de 100 µg/l ou moins), dans des eaux de nappes phréatiques, en présence d'iodures et de chlorures habituellement présents ; pour cela nous avons envisagé différents procédés.

A - CHOIX DE LA METHODE

1°) - DOSAGE POTENTIOMETRIQUE

Dans le cas d'un dosage potentiométrique (31-32-33) avec le nitrate d'argent en présence d'une électrode indicatrice Ag - Ag Br la limite de sensibilité est trop grande (10^{-4} M).

2°) - ELECTRODE ORION

a) Principe

Il existe des électrodes Orion dont la sensibilité est très grande (20 µg/l courbe d'étalonnage n°1). Ces électrodes à halogénures développent un potentiel qui est proportionnel au logarithme de l'activité de l'halogénure auquel l'électrode est sensible. Il semble qu'il s'établit un équilibre des ions Ag^+, provenant de la membrane solide de l'électrode entre la solution de référence, contenue dans l'électrode, et l'échantillon. La distribution de Ag^+ développe un potentiel :

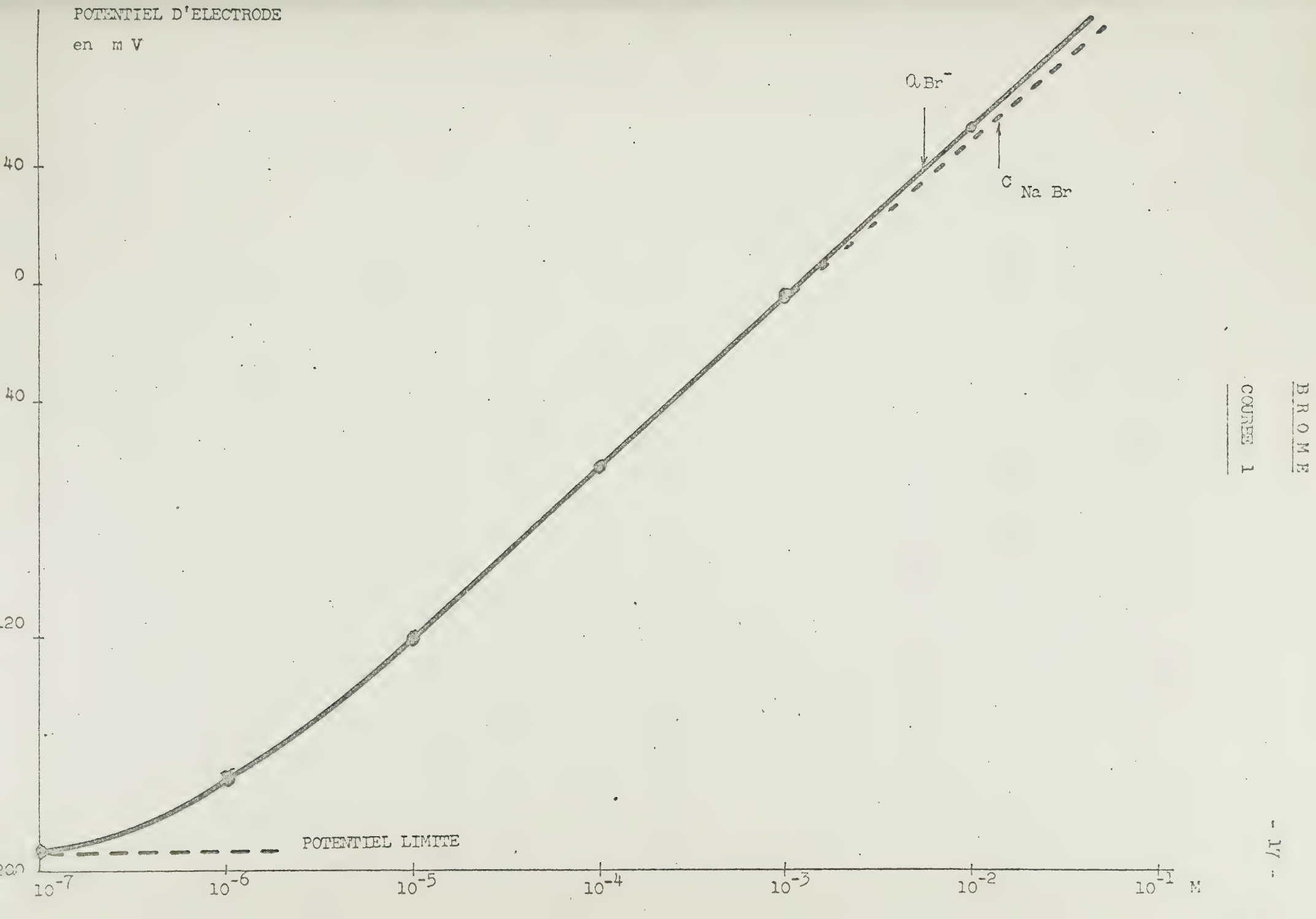
$$E = E_o + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log a_{Ag^+}$$

Mais le produit de solubilité de Br Ag étant constant :

$$E = E_o + 2{,}3 \frac{RT}{nF} (\log K_{sp} - \log a_{Br^-})$$

si $E' = E_o + 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log K_{sp}$ $\qquad E = E' - 2{,}3 \frac{RT}{nF} \log a_{Br^-}$

.../



BROME

COURBE 1

Le potentiel de l'électrode, lu sur l'échelle des millivolts du pH-mètre, est converti directement en activité de l'ion halogénure au moyen de la courbe de calibration d'activité (courbe 1).

Rappelons que : $A_{X^-} = \gamma_{X^-} \; C_{X^-}$

A_{X^-} = activité γ_{X^-} = coefficient d'activité ionique C_{X^-} = concentration.

Il faut donc déterminer le coefficient d'activité ionique pour chaque solution, ce qui est un travail long et délicat. Pour cela on calcule la force ionique de la solution :

$$\text{force ionique} = \frac{1}{2} \sum zi^2 \, Ci$$

Ci = concentration de l'ion zi = charge de l'ion.

A l'aide de la courbe 2., on détermine le coefficient d'activité γ_{X^-}.

b) Ions gênants

Par ailleurs un certain nombre d'ions sont gênants à différentes concentrations.

Pour une solution 10^{-6} M de Br^-, ce que nous pouvions espérer avoir (80 µg/l), il fallait en particulier que :

$$- \frac{(OH^-)}{(Br^-)} \leqslant 3.10^4$$

Si $(Br^-) = 10^{-6}$, $OH^- \leqslant 3.10^{-2}$

or $(OH^-)\,(H^+) = 10^{-14}$

ce qui entraîne : $(H^+) \geqslant \frac{10^{-12}}{3}$

$$\frac{1}{(H^+)} \leqslant \frac{3}{10^{-12}}$$

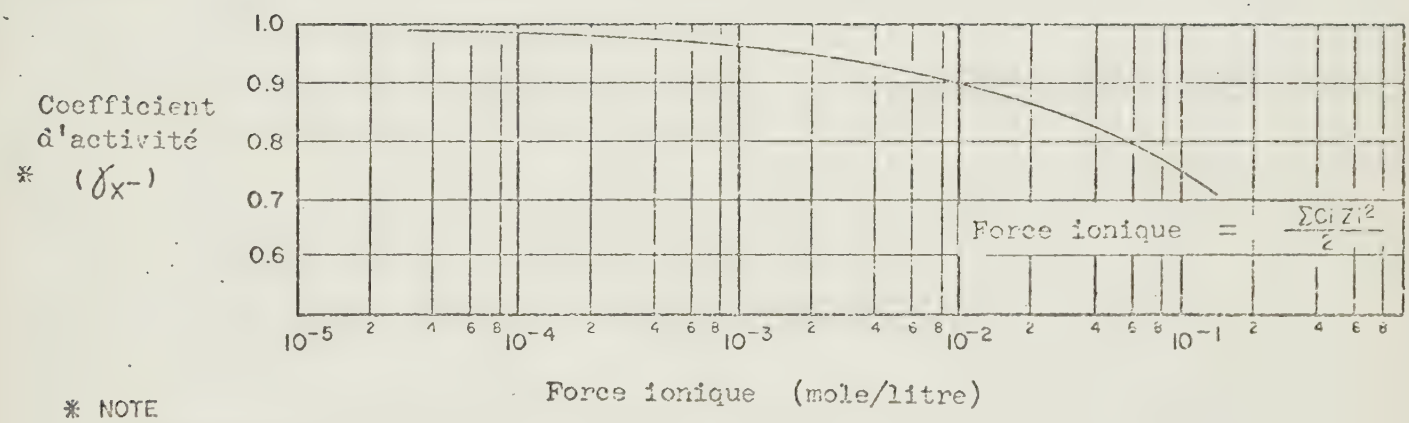
soit pH $\leqslant \log 3 + 12$

donc pH $\leqslant 12{,}5$

.../

BROME

COURBE N° 2



* NOTE
X^- = Cl^-, Br^- OR I^-

- $\frac{(Cl^-)}{(Br^-)} \leq 400$ soit $(Cl^-) \leq 14{,}2$ mg/l

- $\frac{(I^-)}{(Br^-)} \leq 2.10^{-4}$ soit $(I^-) \leq 0{,}02$ mg/l.

Nos eaux ont généralement un pH avoisinant la neutralité donc la concentration OH^- n'était pas limitative.

Il n'en était pas de même pour les chlorures et les iodures. Ayant déterminé par potentiométrie à l'aide d'une électrode de mesure Cl/Cl Ag et d'une électrode de référence à système AgCl / K NO_3 la somme Cl^- + Br^-, car on différencie difficilement la vague des chlorures de celle des bromures, on a pu constater que dans de nombreuses eaux la concentration en chlorures était supérieure à 14 mg/l.

Il fallait donc envisager de séparer les bromures des chlorures d'une part et des iodures d'autre part.

Etant donné que dans la classification périodique le brome est placé juste entre le chlore et l'iode, donc pour l'isoler on ne peut envisager :

- ni de former un dépôt électrolytique (34) à potentiel constant

Effectivement pour E = 0 on forme I Ag. Mais entre Cl^- et Br^-, il n'y a pas suffisamment de différence de potentiel pour séparer les deux anions :

- ni d'oxyder modérément, car alors seul I^- serait libéré sous forme I_2.

Le seul moyen envisageable aux faibles concentrations de séparer Br^- de I^- et Cl^- est la chromatographie en phase liquide (35).

L'élution se fait avec du nitrite de sodium 2 M pour les bromures.

Cette méthode de séparation des bromures des autres halogénures n'est pas très intéressante dans le cas d'un dosage avec l'électrode Orion car :

.../

- d'une part le coefficient d'activité ionique de la solution contenant les bromures est considérablement diminué du fait de la concentration en nitrite de sodium,

- d'autre part, les NO_2^- gênent pour obtenir une réponse correcte de l'électrode, il peut s'agir d'une redissolution du bromure d'argent qui compose l'électrode.

En définitive, la méthode perd donc beaucoup en sensibilité.

A cause des inconvénients énoncés ci-dessus, nous avons donc renoncé à employer l'électrode Orion bromure.

Nous avons orienté nos recherches vers une méthode colorimétrique, afin d'obtenir la sensibilité désirée, si possible sélective des bromures.

3°) - COLORIMETRIE

Les différentes colorimétries s'effectuent à partir du brome. Avant toute chose, il s'agit donc d'oxyder les bromures en brome.

a) Oxydation

Br^- peut être oxydé par l'acide chromique, le peroxyde de plomb en présence d'acide acétique, l'eau oxygénée ou l'acide permolybdique (36), ou encore l'eau oxygénée en présence d'acide acétique (37).

Mais l'oxydation la plus employée est celle par l'hypochlorite (38) que l'on obtient à partir de la chloramine T suivant le processus (39)

$$CH_3 - C_6H_4 - SO_2 - N\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons R - N\begin{matrix}Na\\H\end{matrix} + ClOH$$

Chloramine T

.../

soit (40) :

$$R - N\begin{matrix}^{Na}\\ _{Cl}\end{matrix} + 2\,H^+ + 2\,e \longrightarrow R - NH_2 + Na^+ + Cl^-$$

ou $Cl^+ + 2\,e \longrightarrow Cl^-$

$E = 1{,}30\,v$

L'action de Cl^+ ou ClO^- sur les bromures peut s'écrire selon HASLAM (41) :

$$\left(\begin{array}{l} Br^- + 3\,ClO^- \longrightarrow BrO_3^- + 3\,Cl^- \\ \\ BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O \end{array}\right.$$

L'excès d'hypochlorite peut être réduit, soit par l'hyposulfite soit par le formiate de sodium.

L'oxydation des bromures s'effectue selon la réaction suivante :

$$R - N\begin{matrix}^{Na}\\ _{Cl}\end{matrix} + H_2O + 2\,Br^- + 2\,H^+ \longrightarrow R - N\begin{matrix}^{H}\\ _{H}\end{matrix} + Br_2 + Na^+ + Cl^- + H_2O$$

en milieu aqueux et acide.

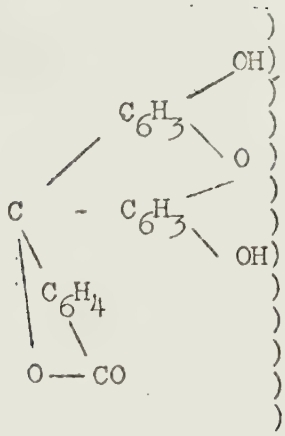
Bien entendu, durant cette manipulation les iodures seront également oxydés en iode, étant donné que le potentiel d'oxydation normal de I^- est inférieur à celui de Br^- ($E_o\ I^- = 0{,}535\,v$ Eo $Br^- = 1{,}060\,v$)

b) Réactifs colorimétriques :

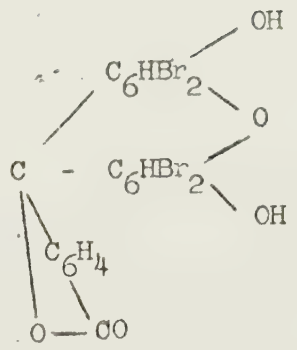
Le brome ainsi obtenu peut réagir sur différents réactifs :

.../

- la fluorescéine



) pour former
) la tétrabromo-
) fluorescéine
) rouge -
) (36) (42).

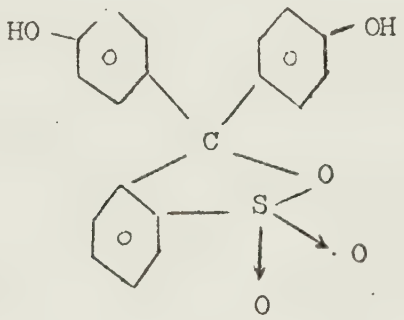


Tétrabromofluorescéine

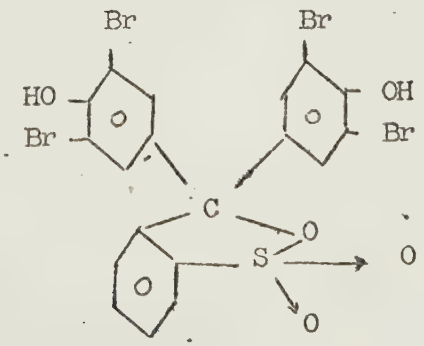
- le chromotrope 2 B (37)

- la fuschine ou rosaniline (38)

- la phénolsulfonephtaleine ou rouge de phénol (43 - 44 - 45 - 46).

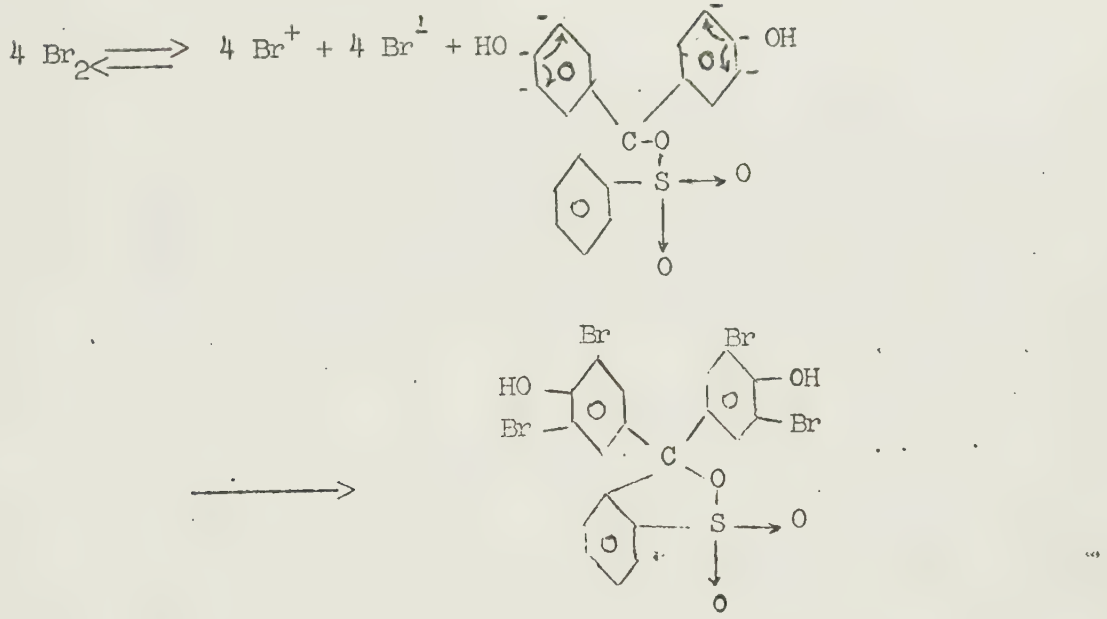


Pour former le tétrabromo 33' - 55' phénolsulfonephtaléine ou bleu de bromophénol.



.../

suivant le schéma réactionnel suivant :



D'après BALATRE, c'est avec la phénol sulfo-nephtaléïne que l'on obtient les résultats les plus fidèles et les plus sensibles.

C'est la raison qui nous a conduits à mettre cette méthode en oeuvre, de préférence aux autres.

B - DOSAGE COLORIMETRIQUE A LA PHENOL SULFONEPHTALEINE (P.S.P.)

1°) - APPAREILLAGE

Nous avons essayé de mettre cette méthode en oeuvre à l'aide d'un appareillage Technicon (voir description : Annexe III).

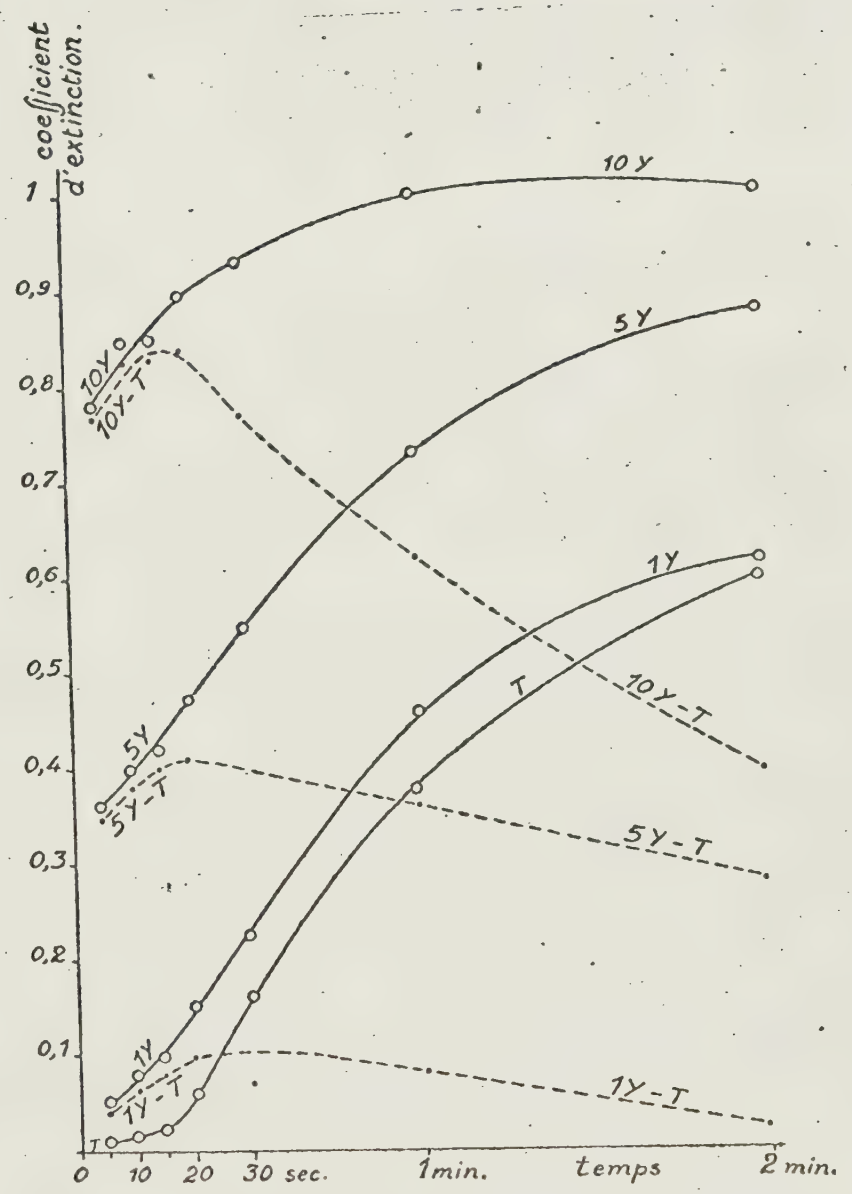
- pompe
- colorimètre
- enregistreur.

L'avantage dans ce cas de l'appareillage Technicon, c'est que le temps d'oxydation par la chloramine T sera rigoureusement constant, ainsi que le temps d'action du rouge de phénol (P.S.P.) sur le brome formé. Ceci est très important car d'après BALATRE (p. 60) la quantité de matière colorante formée varie avec le temps (courbe 3)opérant toujours dans des conditions identiques, nous avons pu contrairement aux méthodes manuelles supprimer l'addition d'hyposulfite ou de formiate de Na à 50 °/o

.../

BROME

COURBE N° 3



Influence du temps sur la quantité de matière colorante formée.

n'était utilisé que pour réduire l'excès de chloramine T qui à la longue aurait détruit le composé formé.

Tout notre appareillage était placé dans une boîte de 1 m^3 noire de façon à effectuer la manipulation dans une semi obscurité, car nous avons remarqué que la lumière blanche avait un effet photochimique sur la réaction qui variait donc avec les conditions météorologiques extérieures.

2°) - REACTIFS

a) Chloramine T

Comme nous l'avons vu plus haut (A - 3° - a), le rôle de la chloramine T est d'oxyder les bromures à l'état de brome, bien entendu la chloramine T oxydera également tous les ions dont le potentiel d'oxydation est inférieur à Eo = 1,30v dans les eaux à analyser, donc les ions à oxyder, il faudra soit étudier les variations de la concentration en chloramine T qui convient le mieux pour chaque échantillon, soit éliminer les ions qui empêchent une oxydation complète des bromures.

D'une part la réaction d'oxydation des bromures par la chloramine T n'est pas instantanée. Il faut donc que le temps de réaction soit suffisamment long et rigoureusement constant.

D'autre part il ne faut pas un excès important de chloramine T qui détruirait le composé tétrabromo phénol sulphonephtaléine et entraînerait une décoloration du composé, c'est pour cette raison que BALATRE en fin de réaction ajoutait de l'hyposulfite de façon à détruire l'excès de chloramine T.

Grâce à l'emploi de l'autoanalyseur Technicon, la réaction d'oxydation, puis la formation du composé tétrabromé sont effectuées dans des temps rigoureusement constants, cela nous a permis d'éviter l'addition de l'hyposulfite.

Le temps de réaction étant fixé, nous avons effectué des essais avec des concentrations en bromure de 60 et 200 µg/l et des concentrations en chloramine T de N/200 et N/400 les concentrations des autres réactifs étant constantes.

C'est avec la chloramine T N/400 que l'on obtient la plus grande sensibilité aussi bien pour 60 que 200 µg/l de Br^-. Cette

.../

normalité d'hypochlorite est suffisante pour oxyder 200 µg/l de Br^-, et n'est pas trop importante pour décolorer le composé tétrabromé formé dans le cas d'une concentration de 60 µg/l de Br^-.

b) Solution tampon

Comme nous l'avons vu plus haut (A - 3° - a) la réaction d'oxydation doit s'effectuer en milieu acide.

Le rouge de phénol est un indicateur de pH variant du pourpre au jaune dans une gamme de pH comprise entre 3,5 et 4,5. Afin de ne pas être gêné par sa variation de couleur on se placera à un pH > 4,5.

Nous avons étudié par ailleurs les composés susceptibles de se former dans la réaction avec le rouge de phénol.

Les halogènes sont susceptibles de se diviser par une scission hétérolytique :

$$X_2 \longrightarrow X^- + X^+$$

Le cation X^+ peut alors se fixer sur le noyau benzénique de la P.S.P. pour former les composés suivants :

- Avec le brome

Le composé à doser et qui doit se former est le tétrabromo 33' - 55' PSP ou bleu de bromophénol ; $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$.

Peut se former également si les proportions de brome sont insuffisantes par rapport à la P.S.P. le dibromo 3 - 5 P.S.P. ou rouge de bromophénol $C_{19}H_{12}Br_2O_5S$.

- Avec le chlore

Si les quantités de chloramine sont trop importantes on peut former :

le dichloro 3 - 5 P.S.P. $C_{19}H_{12}Cl_2O_5S$

le tétrachloro 3 - 3' 5 - 5' P.S.P. $C_{19}H_{10}Cl_4O_5S$

.../

- Avec le chlore et le brome

le bleu de dibromodichloro P.S.P. $C_{19}H_{10}Br_2Cl_2O_5S$.

- Avec l'iode

Les iodures sont oxydés par la chloramine T en iode, qui est alors susceptible de former le composé :

diodo P.S.P. $C_{19}H_{12}I_2O_5S$

Le tableau indique les variations de couleur de ces composés énumérés ci-dessus à différents pH qui nous ont été indiquées par la Société MERCK.

pH	3	4,6	4,8	5	5,2	6,4	6,6	6,8
Tétrabromo P.S.P.	jaune	pourpre	pourpre					
Dibromo P.S.P.				jaune				pourpre
Dichloro P.S.P.			jaune			pourpre		
Tétrachloro P.S.P.				jaune			pourpre	
Dibromodichloro P.S.P.		pourpre						

On voit très clairement qu'à pH = 4,6 seuls les composés tétrabromé et dibromodichloro sont pourpres. Il sera donc recommandé de tamponner la solution à pH = 4,6 avant la lecture au colorimètre.

BALATRE, lui, préférait tamponner à pH = 5 pour avoir une plus grande sensibilité. En nous plaçant à pH = 4,6 nous recherchons l'élimination maximum des ions gênants.

La réaction doit être tamponnée à pH = 4,6. Pour cela on utilise une solution tampon d'acide acétique et de soude.

.../

c) Rouge de phénol ou phénol sulfo nephtaléine

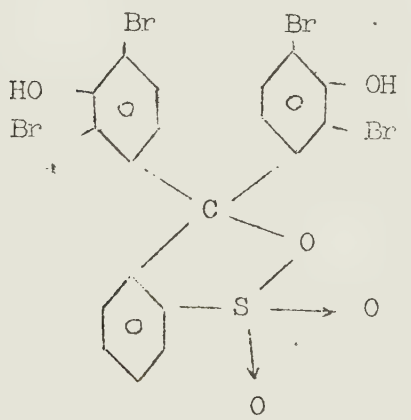
Ce composé est généralement utilisé comme indicateur de pH. Dans les conditions de la manipulation, ce n'est pas le cas puisque la solution est tamponnée à pH = 4,6. A ce pH le P.S.P. est jaune.

Le rapport $\frac{P.S.P.}{Br_2}$ est très délicat à déterminer car il faut que :

- le P.S.P. soit en quantité suffisante pour que le brome formé puisse se combiner totalement et qu'il n'ait pas tendance à oxyder le composé tétrabromé, ce qui entraînerait une instabilité de la couleur,

- l'excès de P.S.P. ne soit pas trop important de façon qu'il ne forme pas soit de :
  - composé dibromé de P.S.P.
  - composé dichloré dibromé de P.S.P.

D'après la formule du tétrabromo 33' - 55' phénol sulfonephtaléine :



nous avons quatre atomes de brome qui agissent sur une molécule de phénolsulfonephtaléine.

Donc le rapport pondéral théorique :

$$R = \frac{4\ Br}{P.S.P.} = \frac{4 \times 79,9}{354} = 0,9$$

.../

Nous avons effectué des essais avec des concentrations de 4 - 8 - 20 mg/l de rouge de phénol dans les conditions opératoires constantes par ailleurs.

C'est avec une concentration de 8 mg/l de P.S.P. que l'on obtient la meilleure sensibilité pour une concentration de 100 µg/l de Br^-. Une concentration supérieure de P.S.P. entraîne la formation de composé dibromo- au lieu de tétrabromo sulfonephtaléine.

3°) - MAXIMUM D'ABSORPTION

Nous avons étudié le maximum d'absorption :

- du rouge de phénol (P.S.P.)

- du tétrabromo P.S.P.

Pour déterminer ces valeurs, nous avons effectué leurs spectres dans un spectrophotomètre double faisceau (SAFAS - spectralux 1 800).

Dans le faisceau de référence nous avions placé une solution d'eau.

Dans le faisceau de mesure :

- le rouge de phénol présente un maximum d'absorption à 595 mµ.

- le composé tétrabromo P.S.P. du commerce, mis en solution basique, présente un maximum d'absorption entre 589 et 591 mµ. (courbes 4 et 5).

4°) - IONS GENANTS

Certains ions peuvent être gênants à différents stades. La réaction s'effectuant en deux étapes :

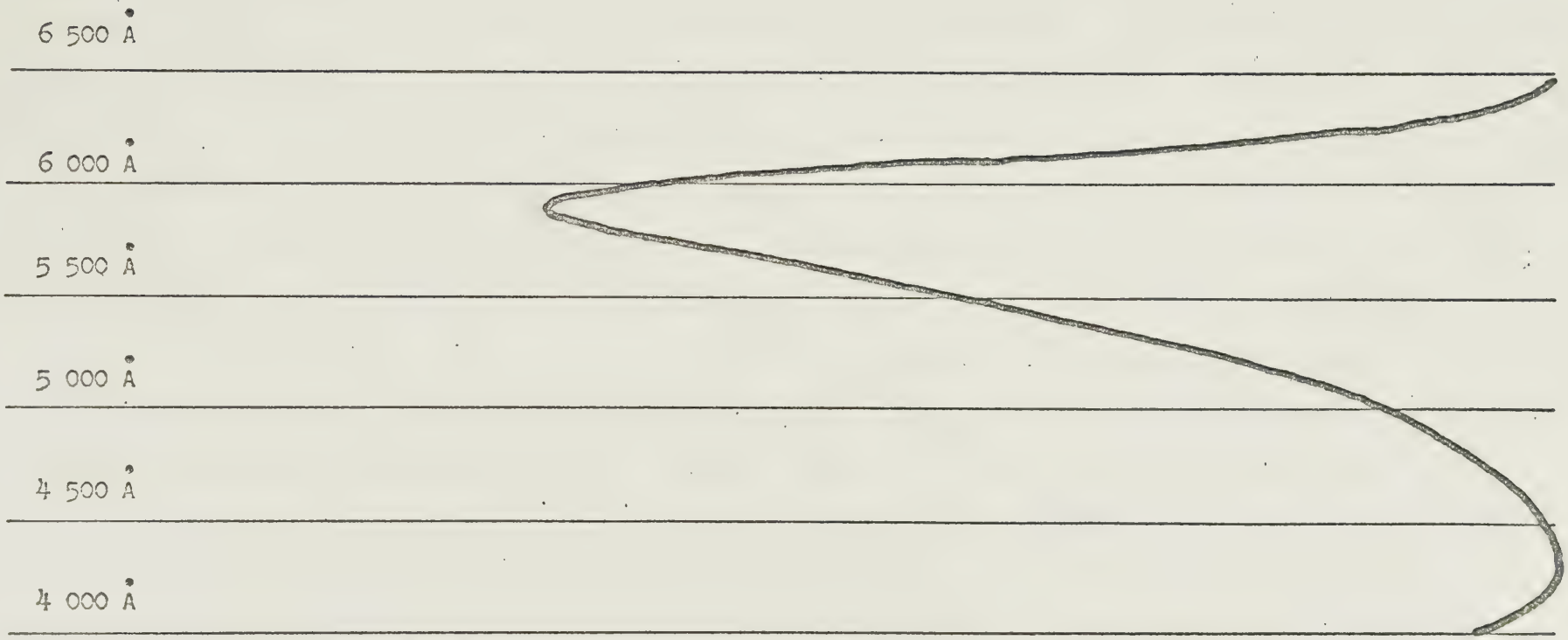
- oxydation des bromures en brome

- réaction du brome avec la P.S.P.

.../

EROME

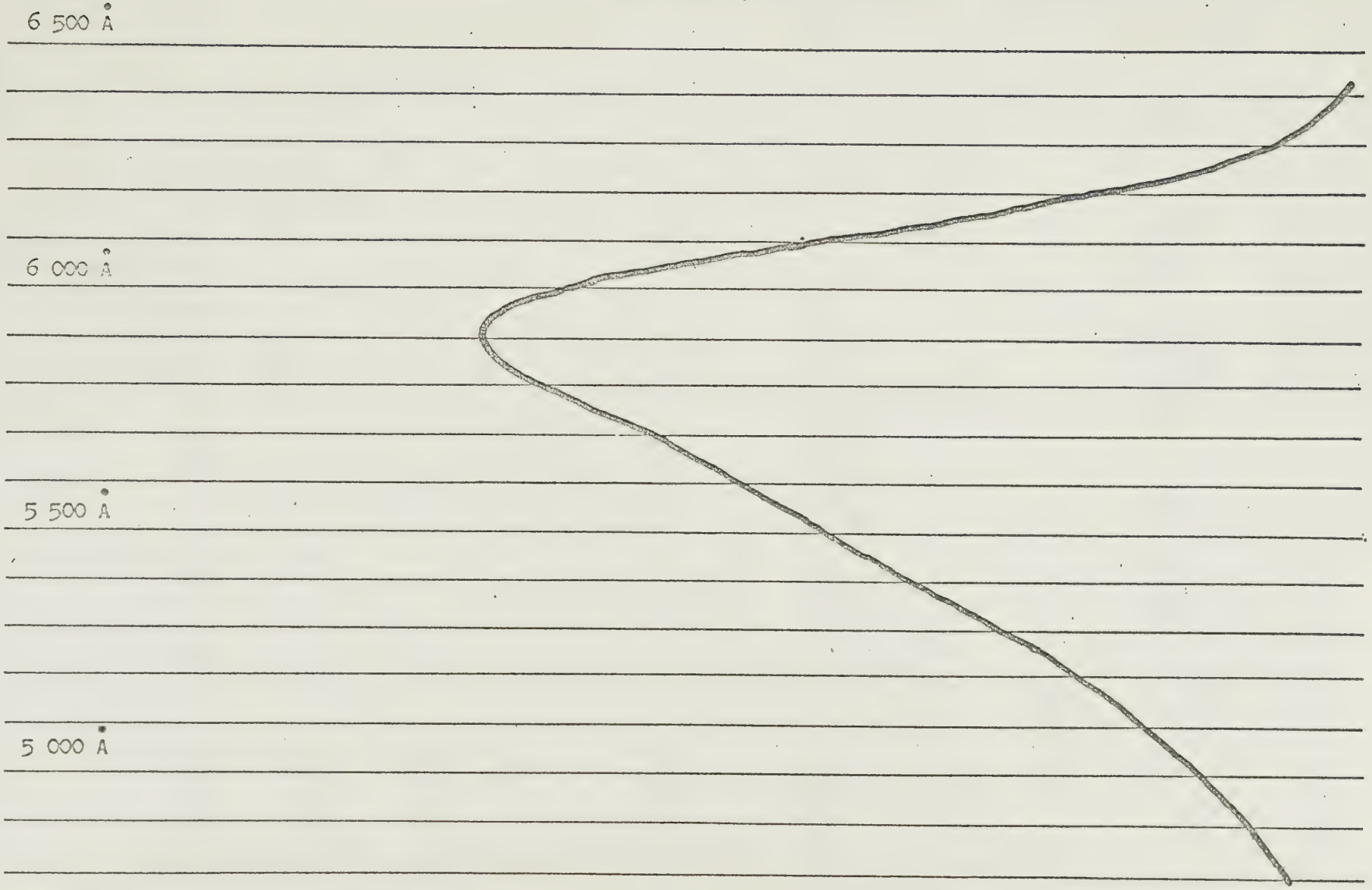
COURBE N° 4



SPECTRE DU ROUGE DE PHENOL

BROME

COURBE N° 5



SPECTRE DU TETRABROMO P.S.P. COMMERCIAL

a) Ions gênants lors de l'oxydation

L'agent oxydant est de la chloramine T (Eo = 1,30 v). Tout ion de potentiel normal inférieur à 1,30 v et étant sous sa forme réduite est susceptible d'être oxydé.

Une partie ou la totalité de la chloramine T prévue pour oxyder des bromures en brome (47) sera utilisée à l'oxydation de ces composés surtout si leur potentiel normal d'oxydation est inférieur à celui du brome (1,06 v environ).

Dans ce cas là, et présents dans nos eaux, nous trouvons :

- les iodures Eo = 0,535 v

d'une part, comme nous l'avons vu plus haut, il est extrêmement délicat de séparer les bromures des autres halogénures,

d'autre part, il était fort probable d'après la littérature (48) que les concentrations en iodures soient relativement faibles, ne nous gênent pas tout au moins au stade de l'oxydation des bromures.

- les sulfures Eo = 0,141 v

Pour éliminer les sulfures dans l'eau nous avons essayé les barbotages avec différents gaz :

- par l'azote
- par l'argon
- par l'oxygène.

Les résultats étaient négatifs.

Pour éliminer les sulfures, il faut acidifier la solution (49) de façon à former de l'hydrogène sulfureux SH_2.

D'après SOKOLOV l'équilibre $SH_2 \rightleftharpoons SH^- + H^+$ est rompu à pH = 5. On se trouve donc dans les conditions adéquates pour chasser le SH_2 par barbotage à l'azote.

Le barbotage doit être effectué à température ambiante et pendant un temps bref, bien que l'acide sulfureux soit plus volatil que l'acide bromhydrique.

.../

- L'ion ammonium :

L'expérience a montré que l'ion ammonium est particulièrement gênant car il est oxydé en priorité par la chloramine T.

Pour éliminer l'ammonium la solution à analyser est rendue basique par une solution de soude et NH_3 est chassé par barbotage à l'azote en déplaçant vers la droite l'équilibre :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

b) Ions gênants lors de la colorimétrie

α) Nous avons étudié les ions susceptibles de former un composé avec la P.S.P. et nous avons vu (B - 2° b) que c'est en tamponnant la réaction à pH = 4,6 que l'on éliminait le maximum des ions gênants.

β) Spectre d'absorption des composés formés

Auparavant (B - 3°) nous avons recherché le maximum d'absorption du tétrabromo P.S.P. qui se situe entre 589 et 591 mμ. Afin de se placer à la longueur d'onde où les autres composés susceptibles de se former provoquent le moins d'interférence, nous avons étudié le maximum d'absorption de ces différents composés.

Désirant nous placer exactement dans les conditions de l'analyse nous avons introduit dans notre analyseur Technicon des échantillons contenant soit des bromures, soit des chlorures, soit des iodures. On obtient ainsi le composé préférentiel qui se forme dans les conditions de la manipulation.

On récupère le composé à la sortie de l'analyseur, on le stabilise avec une solution de $S_2O_3Na_2$ à 25 °/₀ avant d'effectuer son spectre d'absorption dans le spectrophotomètre double faisceau SAFAS en cuve de 40 mm.

On a déterminé de cette manière que le maximum d'absorption :

- avec de l'eau distillée est à λ = 590,5- 589 mμ.

.../

- avec des bromures (courbe 6) est à 590 mμ
- avec des iodures (courbe 7) est à 600 mμ

Il est à noter que dans la littérature nous n'avons pas trouvé de référence au sujet du composé P.S.P. - iode mais cette mesure de longueur d'onde du maximum d'absorption indique qu'il se forme effectivement un composé di ou tétraiodo - P.S.P.

Il apparait ainsi que pour éliminer au maximum les interférences avec les autres composés susceptibles de se former dans les conditions de la réaction on a tout intérêt à se placer entre 589 mμ et 590 mμ. Nous avons en définitive équipé notre colorimètre avec deux filtres dont le maximum de transmission est à 589 mμ et de bande passante 5 mμ (spectre des filtres, courbes 8, 9). Ainsi on élimine les interférences des iodures.

C - MODE OPERATOIRE

1°) - TEMPERATURE

La réaction n'est pas instantanée, il faut opérer à température constante. Nous avons travaillé à 20° C.

2°) - LUMIERE

La vitesse de la réaction est influencée par la lumière blanche. Nous avons placé l'appareillage à l'abri de la lumière dans un coffret en afcodur noir, ce qui nous abritait des rayons solaires et nous permettait une meilleure constance de la température à l'intérieur de l'enceinte.

3°) - REACTIF

a) Chloramine T

Les solutions sont conservées dans des flacons colorés.

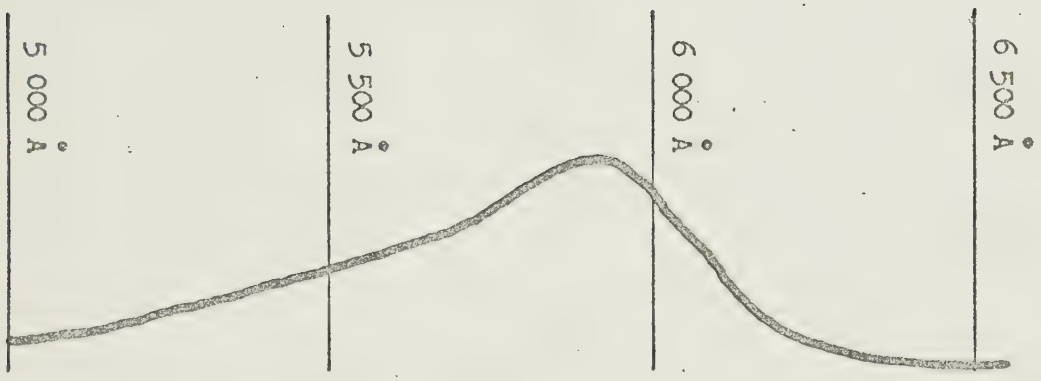
- Solution mère N/20
- Solution fille N/400

La solution fille n'est valable que 5 jours.

.../

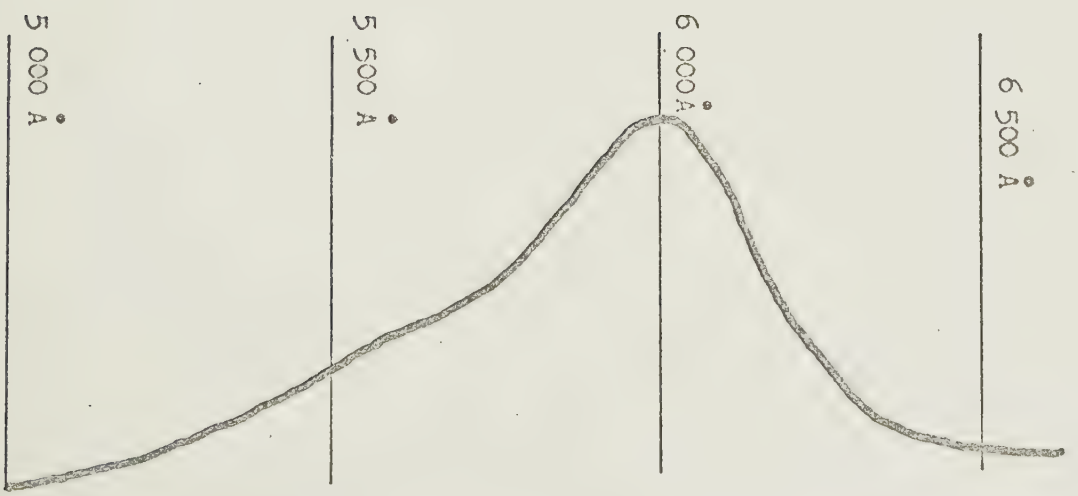
B R O M E

COURBE N° 6



SPECTRE TETRABROMO P.S.P. FORME LORS DE LA MANIPULATION

COURBE N° 7



SPECTRE TETRAIODO P.S.P. OU DI IODO P.S.P.

BROME

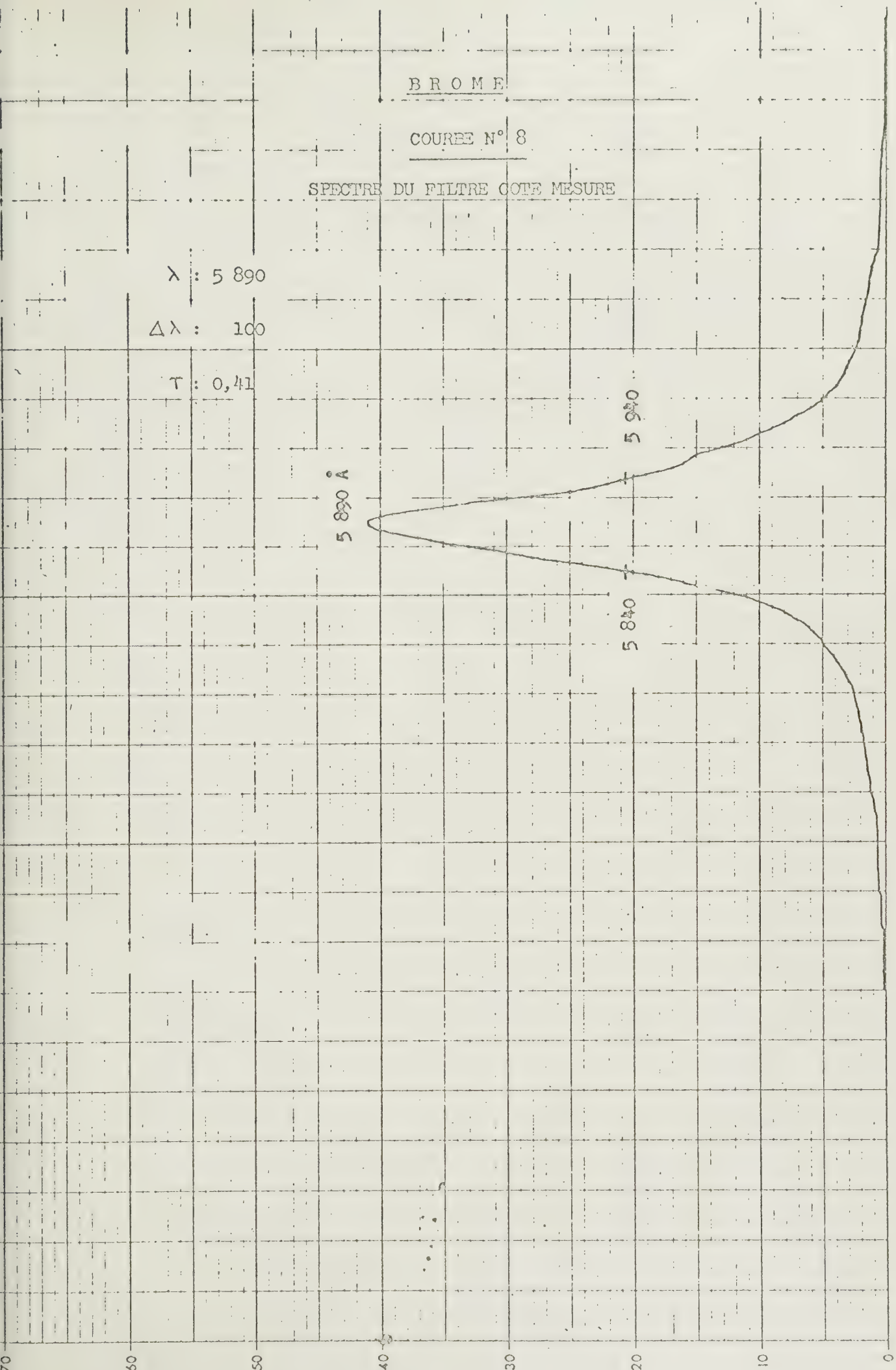
COURBE N° 8

SPECTRE DU FILTRE COTE MESURE

λ : 5 890

$\Delta\lambda$: 100

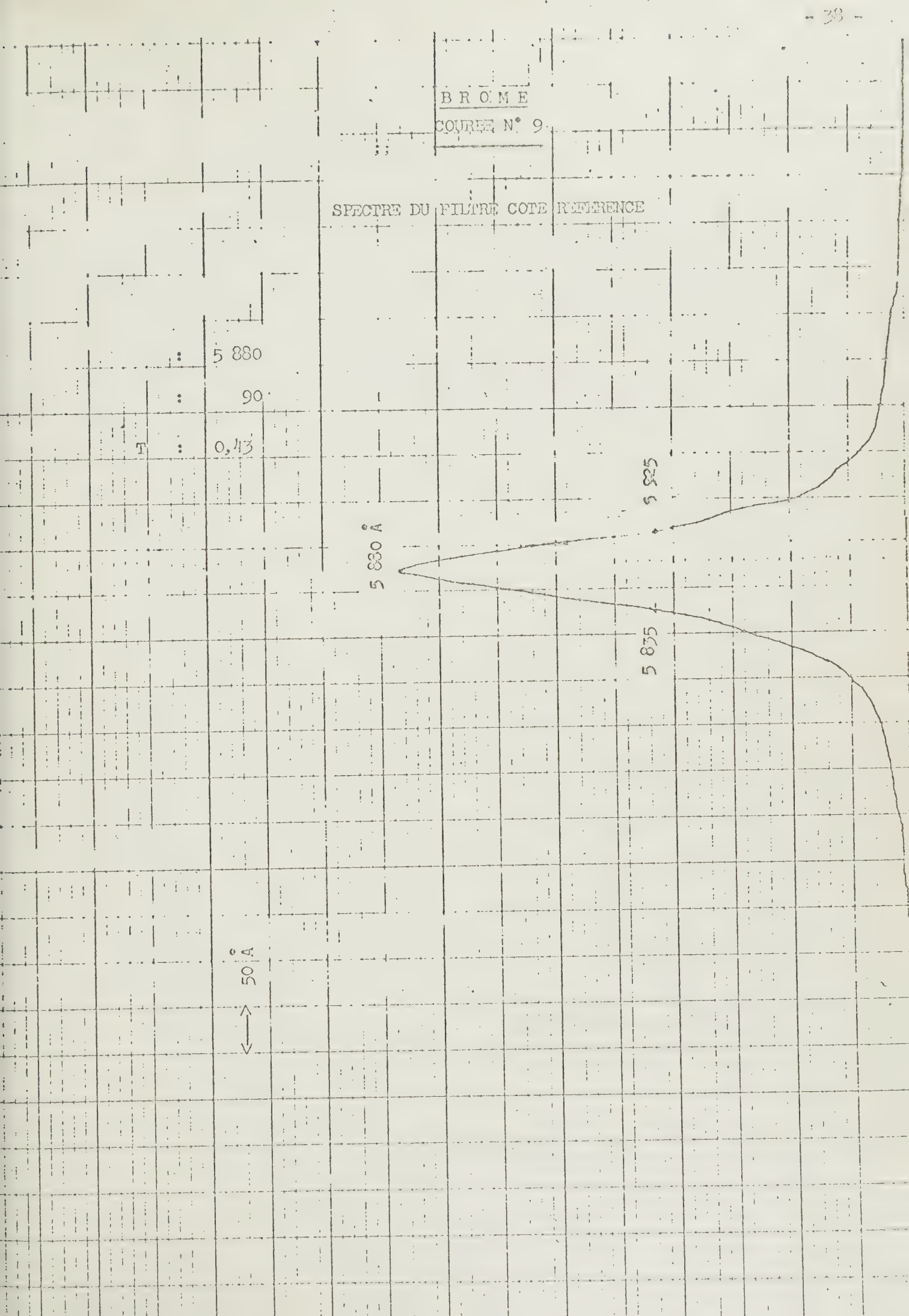
T : 0,41



BROME

COURSE N° 9

SPECTRE DU FILTRE COTE REFERENCE



b) Solution tampon : pH = 4,6

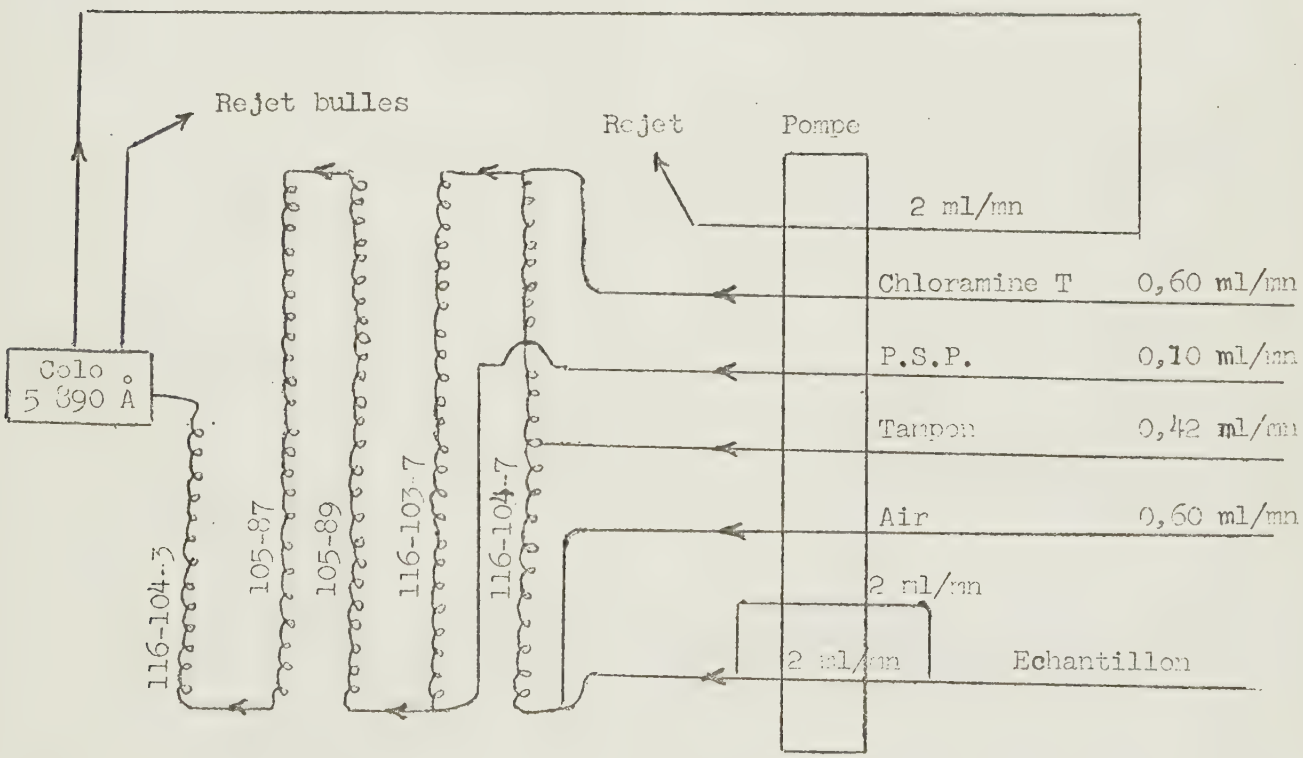
Solution tampon : soude, acide acétique.

Pour 1 litre d'eau : - 40 g de soude
- 106 ml d'acide acétique concentré.

c) Rouge de phénol ou phénol sulfonephtaléine

Solution aqueuse rendue basique par de la soude à 8 mg/l de rouge de phénol.

4°) - MANIFOLD DE REACTION



.../

5°) - COURBE D'ETALONNAGE

a) Dans ces conditions opératoires nous avons obtenu une courbe d'étalonnage pour des concentrations en bromure comprises entre 20 et 200 µg/l, avec des solutions étalons constituées à partir de bromure de sodium et d'eau bidistillée (courbe 10).

On constate que la loi de BEER est suivie jusqu'à 200 µg/l.

b) Par ailleurs nous avons confectionné des solutions étalons dans de l'eau synthétique ayant une résistivité égale à 1 840 Ω x cm et contenant :

- 50 mg/l de sulfates
- 18 mg/l de chlorures
- 245 mg/l de bicarbonate
- 65 mg/l de sodium
- 40 mg/l de potassium
- 10 mg/l de calcium.

Avec ces solutions étalons nous avons obtenu une courbe d'étalonnage identique à celle réalisée avec des solutions étalons "pures". (courbe 11).

6°) - ECHANTILLONS

Comme nous l'avons vu plus haut (B - 4° - a) l'échantillon est :

- rendu basique, puis versé dans un flacon laveur placé lui-même dans un bain marie à 60° C. On fait barboter de l'azote pendant 1 heure. On chasse ainsi l'ion ammonium.
- Toujours dans le flacon laveur, la solution est acidifiée. Le flacon laveur étant retiré du bain marie, on attend son refroidissement à la température ambiante. On fait barboter l'azote pendant 5 minutes. On chasse ainsi les ions sulfures.

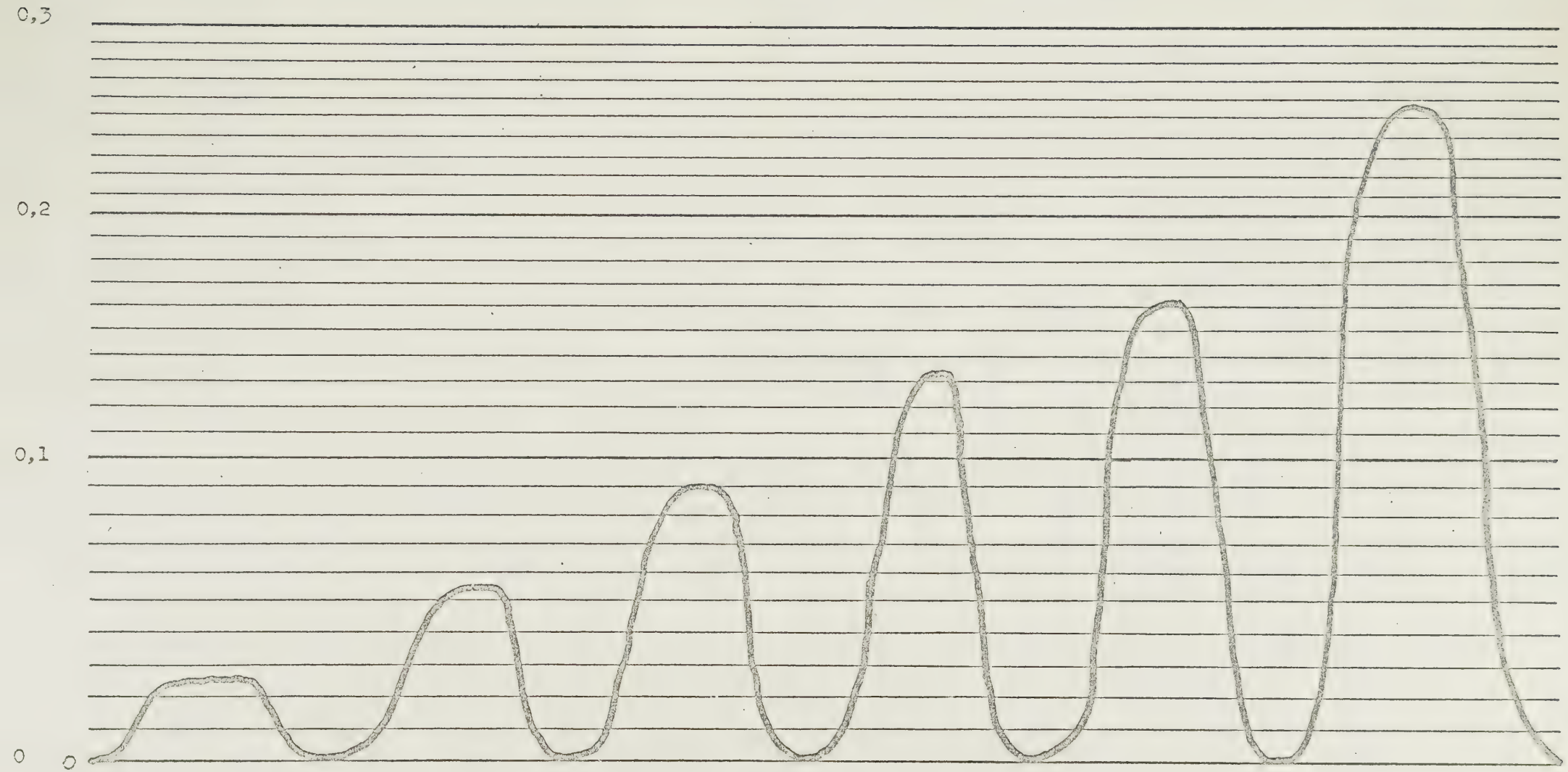
L'échantillon est passé une première fois dans le manifold. On obtient :

- soit une densité optique lisible correspondant à la courbe d'étalonnage,
- soit une densité optique sortant des limites supérieures ou inférieures de la courbe d'étalonnage.

.../

BROME

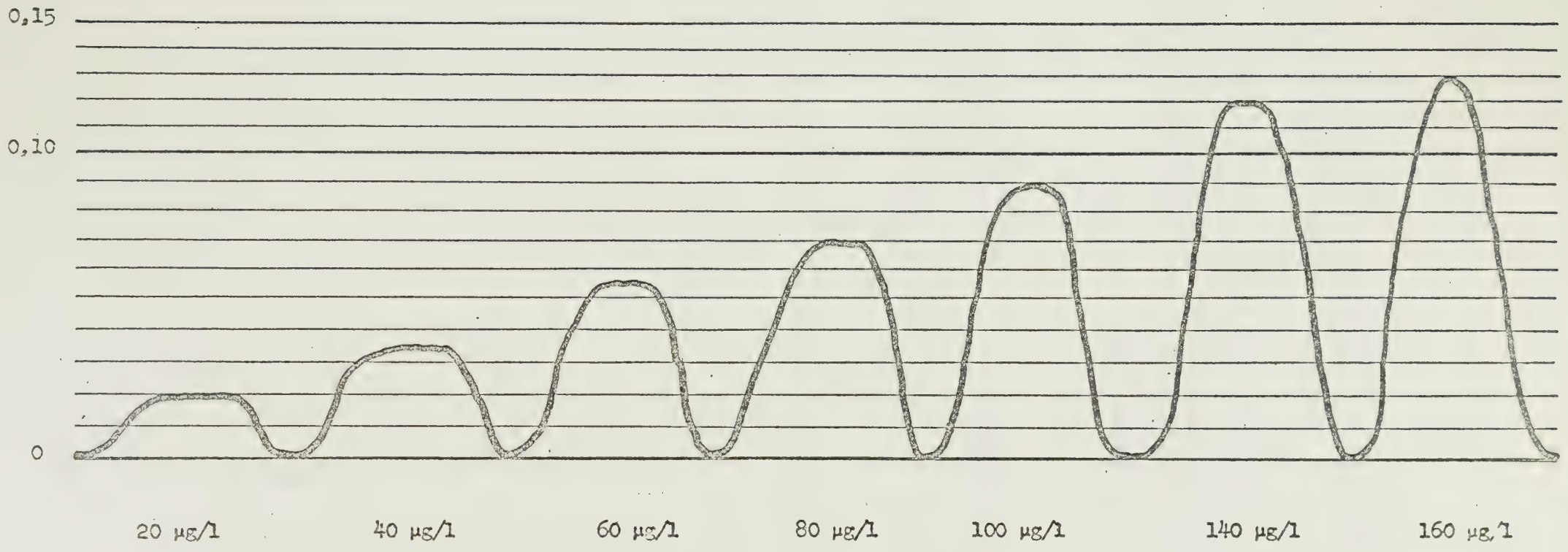
COURBE N° 10



COURBE D'ETALONNAGE OBTENUE AVEC DE L'EAU PURE

B R O M E

COURBE N° 11



COURBE D'ETALONNAGE OBTENUE AVEC DE L'EAU SYNTHETIQUE

Dans le cas où l'on dépasse la limite supérieure de la courbe d'étalonnage, on procède à une dilution de l'échantillon pour se ramener dans les limites de la courbe d'étalonnage.

Dans tous les cas on a pratiqué la méthode des ajouts dosés qui a l'avantage de permettre la détermination de la concentration en bromure malgré la présence éventuelle d'ions gênants non éliminés et dans la mesure où leurs concentrations n'étaient pas trop importantes.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

D - CONCLUSION

Cette méthode de dosage colorimétrique des bromures par la phénol sulfonephtaléine à l'aide de l'appareillage de l'autoanalyseur Technicon nous a permis de doser dans les eaux des nappes phréatiques des quantités de bromures supérieures à 20 µg/l. Nous avons éliminé les ions gênants tels que sulfure et ammonium par une préparation préalable de l'échantillon par barbotage à l'azote.

Nous avons pu faire abstraction des chlorures et iodures par une étude rigoureuse de la longueur d'onde d'absorption maximum du composé formé (286).

0 00 E

Les rapports I^-/Cl^- dans l'eau de mer est de $2,5.10^{-6}$ (50).

Les analyses de chlorures + bromures par potentiométrie avaient montré que les concentrations étaient comprises entre 350 mg/l et 10 mg/l, on peut donc espérer avoir au maximum 0,8 µg/l d'iodure dans les eaux à analyser.

Il faut donc envisager une méthode de dosage extrêmement sensible de l'ion iodure.

I - CHOIX DU DOSAGE

Nous avions eu l'occasion d'effectuer des dosages d'iodure lors d'un traçage ; nous avions alors dû faire le point des différentes méthodes existantes (51) :

- méthode radiométrique par équilibre isotopique avec I 131 (52)
- méthode par précipitation (53)
- méthode par colorimétrie à l'aide de :
  - la fluorescéïne (54)
  - p. aminophénol (55)
  - méthyl violet (56)
  - Brillant Green (57)
  - diphényl carbazone (58)

pour finalement choisir un dosage utilisant le pouvoir catalytique de l'iode dans la réduction du sulfate cérique par l'anhydride arsénieux (59 - 60 - 61 - 62 - 63 - 64 - 65 - 66 - 67 - 58).

Effectivement la méthode radiométrique qui est sûrement très sensible fait appel à de l'iode 131 dont la période est de 8 jours, ce qui est un grave inconvénient quand on a de nombreuses analyses à effectuer.

Bien entendu, les méthodes par précipitation ou par colorimétrie directe ne sont pas suffisamment sensibles.

II - METHODE CATALYTIQUE

Les couples oxydo-réducteur suivants :

$Ce^{4+} + e \longrightarrow Ce^{3+}$ Eo = 1,70 v

$As^{5+} + 2\,e \longrightarrow As^{3+}$ Eo = 0,560v

.../

d'après leur potentiel, peuvent parfaitement réagir l'un sur l'autre mais l'expérience montre que la réduction du sel cérique jaune par l'anhydride arsénieux en sel céreux incolore est une réaction lente.

$$2\ Ce^{4+} + As^{3+} \longrightarrow 2\ Ce^{3+} + As^{5+}$$

jaune — incolore

Mais cette réaction est catalysée par l'iodure (I^-), l'iode (I_2) également, comme nous l'avons expérimenté et on peut expliquer l'activité catalytique de l'iode suivant les réactions :

$$2\ Ce^{4+} + I_2 \longrightarrow 2\ Ce^{3+} + 2\ I^+ \qquad (1)$$

$$2\ I^+ + As^{3+} \longrightarrow As^{5+} + I_2 \qquad (2)$$

$$2\ Ce^{4+} + As^{3+} \longrightarrow 2\ Ce^{3+} + As^{5+}$$

Les réactions (1) et (2) étant rapides le système Io/I^+ augmente la vitesse de réaction globale. Elle suit alors la loi suivante :

$$\Delta \log D = 0{,}434\ a\ K\ \Delta t.$$

soit D_1 = densité optique au temps t 1

D_2 = densité optique au temps t 2

$$\Delta \log D = \log D_2 - \log D_1$$

$$\Delta t = t\ 2 - t\ 1$$

a = coefficient fonction de la température

K = constante de vitesse de réaction

$$K = ko + kx\ (X) + k_I\ (I)$$

ko = constante de vitesse de la réaction non catalysée

.../

kx = coefficient pour la réaction catalysée spécifiquement par les halogènes chlore ou brome

k_I = coefficient pour la réaction catalysée spécifiquement par l'iode

(X) = concentration de brome ou chlore

(I) = concentration de l'iode.

Pour cette méthode cinétique nous avions tout avantage à utiliser un appareillage Technicon (voir description appareillage).

. Effectivement, entre le moment d'introduction de l'anhydride arsénieux, en présence de l'échantillon, dans le sulfate cérique et le passage dans la cuve du colorimétre le temps écoulé est absolument constant.

D_1 = densité optique des réactifs au temps t_o

D_2 = densité optique des réactifs en présence d'iodure au temps t 1.

Dans ces conditions une seule mesure au temps t 1 suffit et cela simplifie beaucoup la manipulation.

Nous avons montré (69) que dans ces conditions la décoloration du sulfate cérique par l'anhydride arsénieux suivait la loi de Beer vis-à-vis de la concentration en iodure.

La sensibilité de la méthode dans les conditions envisagées alors était de 1 µg/l avec une précision de 15 °/₀.

III - PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Notre première étude avait porté sur une eau peu chargée en chlorure : 10 mg/l.

Les eaux que nous avions à étudier pour l'Action Concertée avaient des concentrations très variables en chlorures (maximum 350 mg/l à PAUILLAC).

Ne connaissant pas du tout les teneurs en iode, notre

.../

première idée fut qu'une concentration des solutions serait indispensable et par voie de conséquence qu'il fallait séparer les iodures des autres halogénures.

Comme nous l'avons vu pour le dosage des bromures il existe peu de moyens pour séparer les halogénures surtout à de faibles concentrations.

La séparation par ampérométrie n'est pas suffisamment sélective vis-à-vis des bromures.

La séparation par résine échangeuse d'ions pour les iodures peut être intéressante, mais il faut éluer avec du nitrite de Na (N) qui par la suite étant un réducteur vis-à-vis du cérium (IV) aurait été gênant dans notre analyse.

De nombreux auteurs utilisent pour le dosage de l'iode :

- dans les plantes (71)

- dans le sang (72) (73)

une distillation préalable de l'iode.

L'iode pour distiller doit se trouver à l'état moléculaire car les iodures et les iodates sont pratiquement non volatils s'ils sont présents en faibles quantités :

Pour éliminer les autres halogènes, on procède à une oxydation par du trioxyde de chrome en présence d'acide sulfurique :

- des chlorures sont oxydés sous forme de chlore (Cl_2) volatil

$$2\,Cl^- - 2\,e \longrightarrow Cl_2 \qquad Eo = 1{,}36\ v$$

- des bromures sont oxydés sous forme de brome (Br_2) volatil

$$2\,Br^- - 2\,e \longrightarrow Br_2 \qquad Eo = 1{,}06\ v$$

- des iodures sous forme iodate non volatil

$$I^- \longrightarrow IO_3^- \qquad Eo = 1{,}730\ v$$

car le mélange sulfochromique est trop oxydant pour que l'iode reste sous sa forme I_2 (75).

.../

On élimine donc durant cette oxydation les chlorures et les bromures sous forme de chlore et brome volatils.

On additionne au mélange de l'acide phosphoreux d'une part pour réduire l'excès de trioxyde de chrome, d'autre part pour réduire l'iodate à l'état d'iode :

$$2\ IO_3^- \longrightarrow I_2$$

Nous avons essayé d'effectuer les deux manipulations successives dans l'appareillage décrit par PINTA (74) le rendement de distillation :

- d'une part était très faible ,

- d'autre part n'était pas constant.

Nous avons fait quelques essais en ayant comme hypothèse de départ que le potentiel normal dans la réaction suivante :

$$I_2 \longrightarrow 2\ I^- \qquad Eo = 0{,}530\ v$$

alors que comme nous l'avons vu plus haut les potentiels normaux pour les bromures et chlorures atteignent respectivement 1,060 v et 1,360 v.

L'oxydant qui conviendrait parfaitement à l'oxydation des iodures en iode sans effet sur les chlorures et les bromures doit avoir un potentiel normal supérieur à 0,530 v et inférieur à 1,06 v.

Dans ces limites il existe :

$$O_2H_2 + H^+ + e \longrightarrow OH_2 + OH \qquad Eo = 0{,}72\ v$$

$$Fe^{+++} = e \longrightarrow Fe^{++} \qquad Eo = 0{,}77\ v$$

$$Pt\ Cl_6^= + 2\ e^- \longrightarrow Pt\ Cl_4^= + 2\ Cl^- \qquad Eo = 0{,}68$$

Nous avons effectué des essais dans un appareil (fig. 1) avec ces divers oxydants. Cet appareillage nous permet :

- d'entraîner l'iode formé par de la vapeur d'eau

- de mettre l'échantillon en présence de divers oxydants,

.../

- d'effectuer la manipulation à température variable car dans l'enveloppe extérieure de l'appareil on peut introduire un solvant à point d'ébullition constant. (Ccl4 - cyclohexane - alcool isoamylique). Cela permet d'opérer à une température rigoureusement constante pendant toute la manipulation.

L'enveloppe intérieure contient l'échantillon et on peut y introduire de la vapeur d'eau par barbotage à l'aide de la tubulure A.

Dans ces conditions, nous avons testé les différents oxydants :

Oxydants	Rendement de distillation
Eau oxygéné	> 100 °/₀
Oxalate ferrique	0
Chloroplatinate	0

Nous avons supposé que dans notre réaction d'oxydo réduction l'eau oxygénée distillait et agissait donc sur la décoloration du sulfate cérique comme l'anhydride arsénieux, ce qui explique un rendement supérieure à 100 °/₀.

Pour les autres réactifs, le rendement était vraiment trop faible.

Nos essais de séparation par distillation de l'iode se sont avérés infructueux parce que le rendement de distillation de l'iode était non seulement trop faible mais encore non constant.

Nous avons préféré étudier les réactifs afin d'éliminer les effets des chlorures et des bromures, car d'après LACHIVER (67) les chlorures et les bromures renforcent l'activité catalytique de l'iode.

.../

IV - ETUDE DES CONDITIONS DE MANIPULATION

D'une part, nous recherchons le maximum de sensibilité dans la réaction catalytique, d'autre part, il nous faut éliminer l'influence des autres halogénures.

1° - Température

D'après LACHIVER plus la température du bain marie est élevée plus la méthode de dosage est sensible.

En augmentant progressivement la température de notre bain marie nous avons constaté que c'est pour une température de 48,5 ° C que l'on obtient la meilleure sensibilité.

Le mélange des réactifs colorimétriques et de l'échantillon s'effectue dans deux bobines longues avant le passage dans le bain marie.

Afin de stabiliser la réaction et pour éliminer les interférences dues à la température de la pièce après le passage dans le bain marie le flux réactionnel est plongé dans un second bain à la température de 20° C.

2° - Rapport As (III) Ce (IV)

Nous avons vu que la vitesse de réaction suit la loi suivante :

$$\Delta \log D = 0{,}434\ a\ K\ \Delta t \qquad (1)$$

où

$$K = k_o + k_x (X) + k_1 \quad (I) \qquad (2)$$

.../

avec k_o = coefficient pour la réaction non catalysée

k_x = coefficient pour la réaction catalysée par les halogènes chlore ou brome.

k_1 = coefficient pour la réaction catalysée par l'iode uniquement.

soit $$m = \frac{[As\ O_2\ H]}{[Ce^{4+}]}$$

D'après LACHIVER quand m varie, c'est pour m = 2 que K a la valeur la plus grande (0,06) et que k_o a la valeur la plus petite (0,0053), donc le coefficient de catalyse est le plus grand.

TABLEAU 1

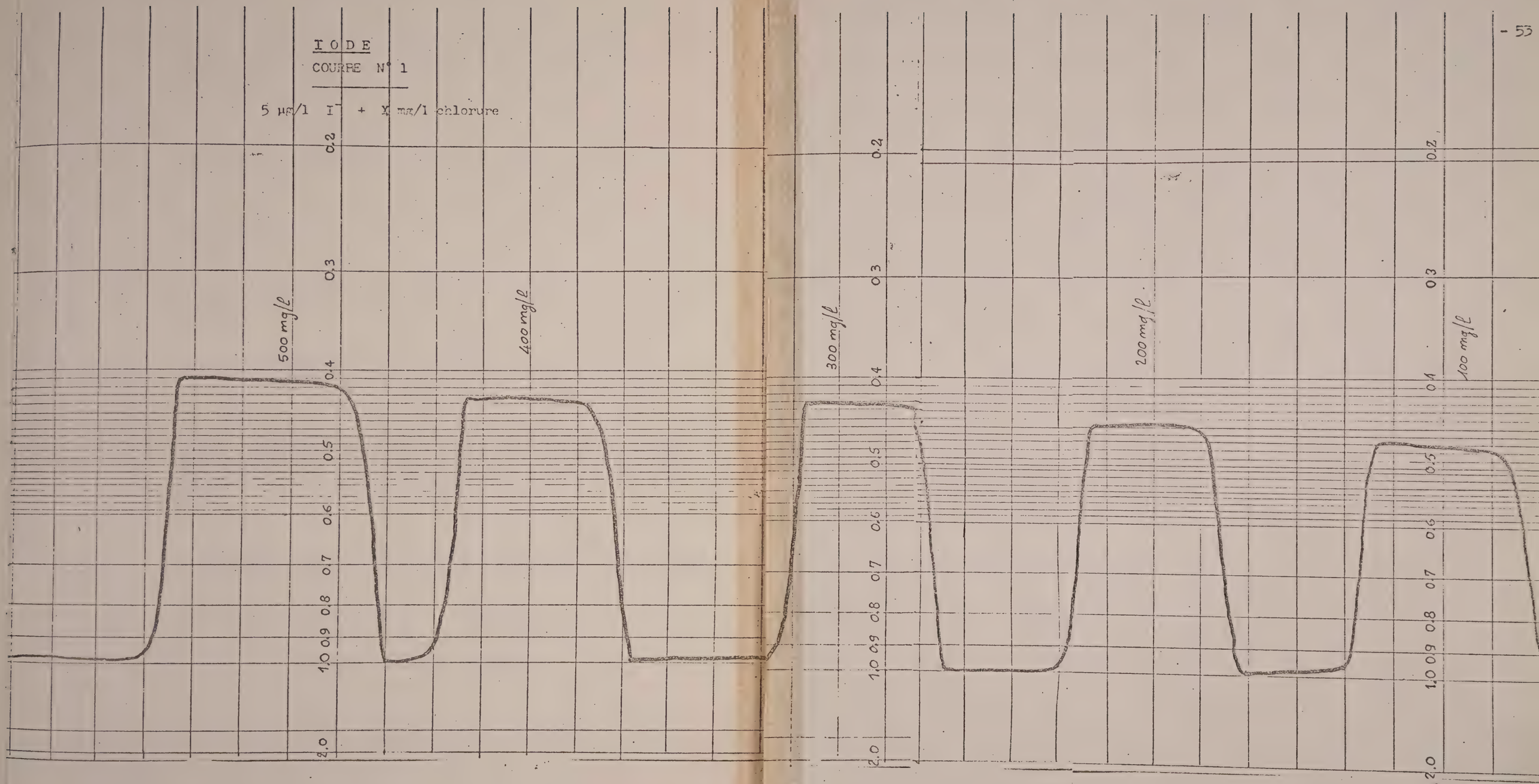
m	Δ log D	K	ko
1,5	0,135	0,059	0,0059
2	0,137	0,06	0,0053
2,5	0,134	0,059	0,0075
3	0,135	0,059	0,0086
5	0,103	0,045	0,008I

3° - Action catalytique des chlorures et bromures

En présence d'un autre halogénure que l'iode (chlorure ou bromure), l'équation (2) devient :

$$K = k_o + k_{Cl}\ (Cl) + k_{ICl}\ (I)$$

.../


IODE
COURBE N° 1
5 µg/l I⁻ + X mg/l chlorure
500 mg/l
400 mg/l
300 mg/l
200 mg/l
100 mg/l
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
2.0

donc le coefficient catalytique de l'iode dépend de la concentration en chlorure et en bromure dans l'échantillon.

La courbe 1 montre que pour une solution contenant 5 µg/l de I^- à laquelle on ajoute successivement 100, 200, 300, 400, 500 mg/l de chlorures on obtient une variation de densité optique croissante : l'effet des chlorures n'est donc pas négligeable.

Avec une solution étalon de 400 mg/l de chlorures ou de 200 µg/l de bromures on obtient une réponse équivalente à 1,25 µg/l d'iodure.

Donc la vitesse de réaction croît en présence de chlorure ou de bromure.

L'activité catalytique des bromures est légèrement supérieure à celle des chlorures mais est encore nettement inférieure à celle des iodures.

D'après la thèse de LACHIVER, en présence de chlorure ou de bromure, la réaction est du premier ordre par rapport au cérium.

Cependant, à partir d'une certaine concentration les coefficients catalytiques, de Cl et Br, varient linéairement avec celle-ci. Notre problème était d'annuler l'effet catalytique des chlorures et bromures contenus dans l'échantillon.

Nous avons vu pécédemment que les concentrations maximums de ces deux anions dans les eaux à analyser étaient respectivement :

- pour les chlorures de : 500 mg/l

- pour les bromures de : 7 mg/l.

Notre idée directrice fut d'additionner à la solution d'acide

.../

arsénieux une quantité suffisante de chlorure et de bromure de façon que l'activité catalytique des chlorures et bromures contenus dans l'échantillon soit négligeable par rapport à celle des chlorures et bromures ajoutés dans l'acide arsénieux.

Pour cela nous avons procédé en deux étapes :

α) - Annuler l'effet catalytique de 500 mg/l de chlorure dans l'échantillon

Addition de chlorure de sodium à l'acide arsénieux.

Dans le réactif d'acide arsénieux nous avons ajouté des concentrations en chlorure de 50 à 125 g/l sous forme de chlorure de sodium (courbe 2)

On constate que l'apport de chlorure dans l'anhydride arsénieux entraîne une diminution :

- d'une part du coefficient catalytique total de la réaction,

- d'autre part du coefficient catalytique spécifique des chlorures,

mais on note toujours une différence de réponse entre une solution étalon d'iodure et une solution étalon d'iodure contenant des chlorures (courbe 3).

Nous avons alors employé du chlorure de sodium suprapur Merck.

En ajoutant 2 g de chlorure dans la solution d'anhydride arsénieux on obtient une réponse identique pour une solution étalon d'iodure de 5 µg/l (densité optique : 0,37) et une solution étalon d'iodure de 5 µg/l contenant aussi 500 mg/l de chlorure (densité optique =0,37 (courbe 4).

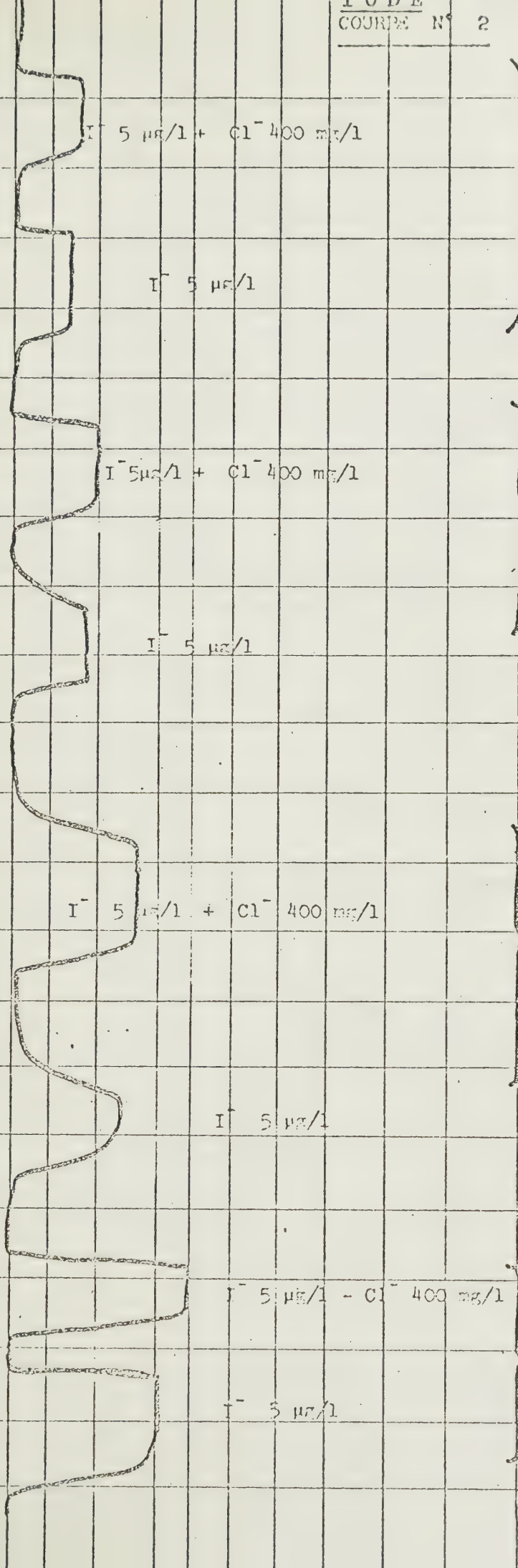
β) - Annuler l'effet catalytique de 3 mg/l de bromure dans l'échantillon.

Nous avons procédé de la même façon que pour les chlorures en ajoutant du bromure de sodium suprapur Merck à la solution d'anhydride arsénieux.

.../

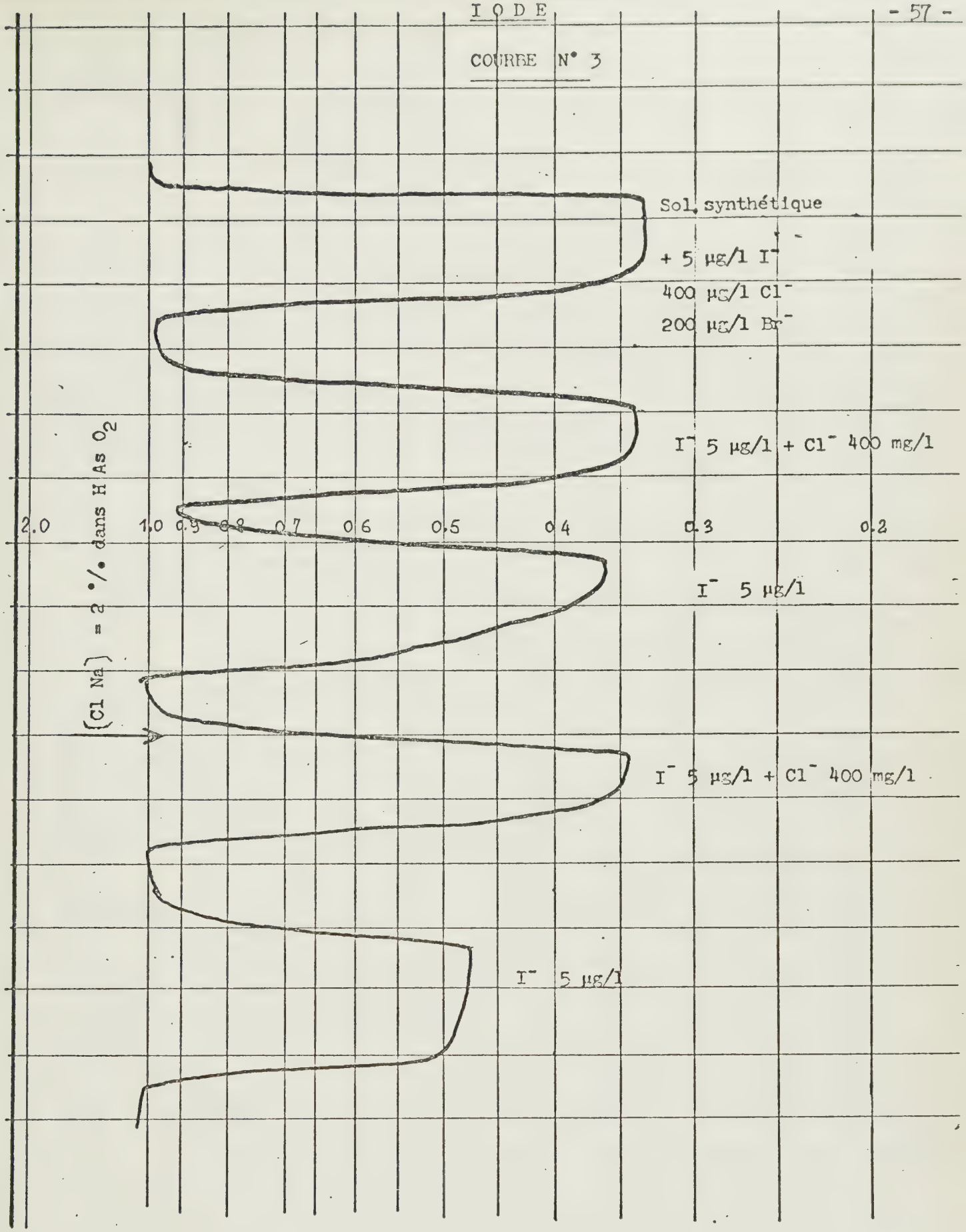
IODE

COURBE N° 2



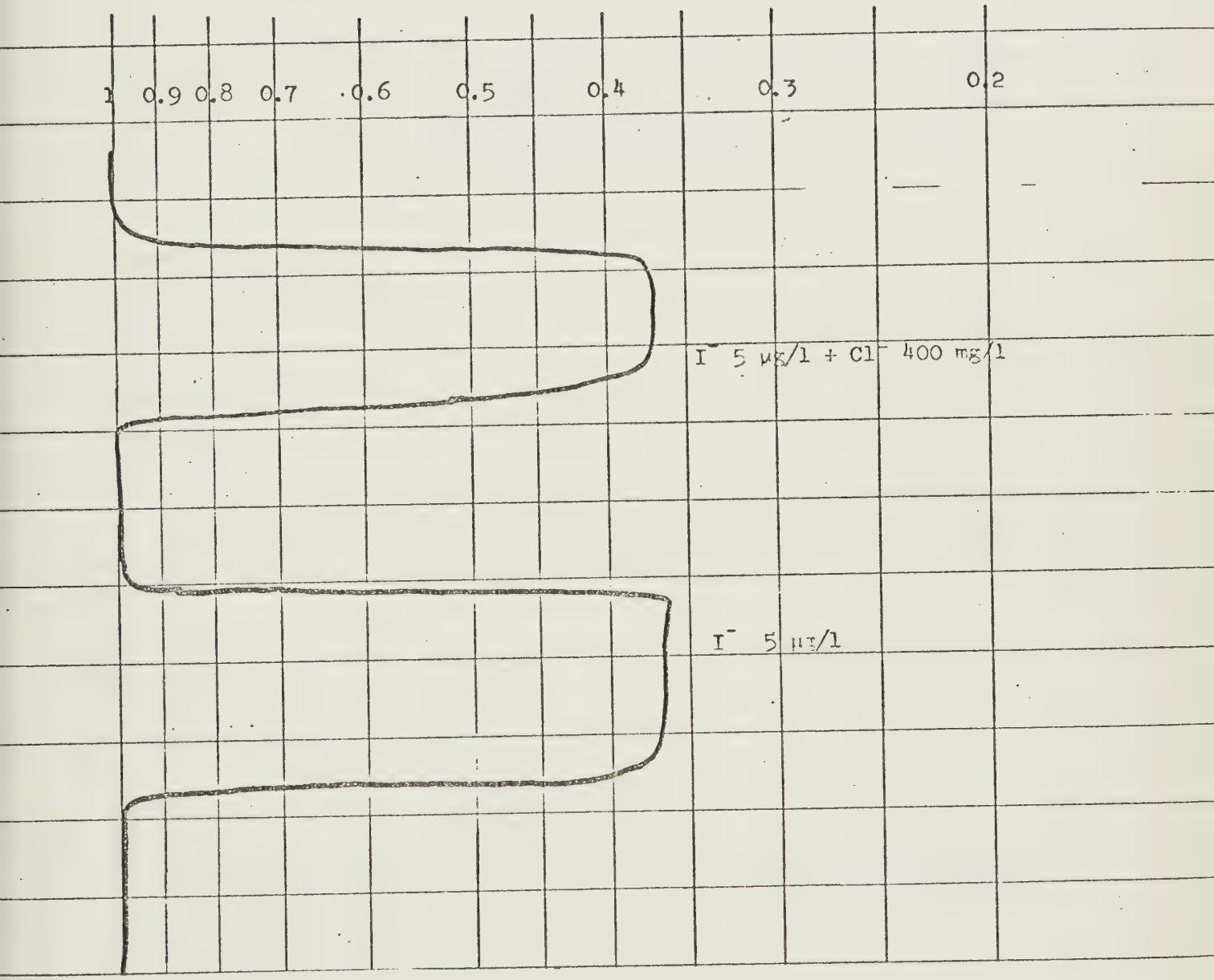
I O D E

COURBE N° 3



I O D E

COURBE N° 4



Par la suite nous avons ajouté dans l'anhydride arsénieux les chlorures et les bromures, non pas sous forme de sel de sodium mais sous forme d'acide.

Effectivement le cation sodium, sans doute à cause de son encombrement stérique plus important que celui de l'ion hydrogène, inhibe le pouvoir catalytique total de la réaction.

En ajoutant dans l'anhydride arsénieux de l'acide chlorhydrique et bromhydrique Suprapur, on augmente la sensibilité de la réaction et on annule le pouvoir catalytique des chlorures ou bromures contenus dans nos échantillons jusqu'à la concurrence de 500 mg/l de chlorure et de 25 mg/l de bromure (courbe 5).

4° - Détermination des concentrations des réactifs

Différents essais ont été effectués avec des concentrations variables de sulfate cérique et d'anhydride arsénieux contenant de l'acide chlorhydrique et bromhydrique.

La courbe 6 a permis de déterminer les concentrations optimums d'anhydride arsénieux pour une concentration 0,05 N en sulfate cérique. On voit que c'est pour une concentration 0,055 N en anhydride arsénieux que l'on obtient la meilleure sensibilité.

Remarquons que dans ces conditions le rapport :

$$m = \frac{[As\ (III)]}{[Ce\ (IV)]} \simeq 1$$

Cette valeur est différente de celle annoncée par LACHIVER (voir page 52 de ce rapport) mais elle s'explique par l'addition de chlorure et de bromure dans l'anhydride arsénieux qui augmente le coefficient catalytique de la réaction.

As_2O_3 Pour 100 ml de solution

55 ml d'une solution 0,1 N

\+ 3 ml HCl

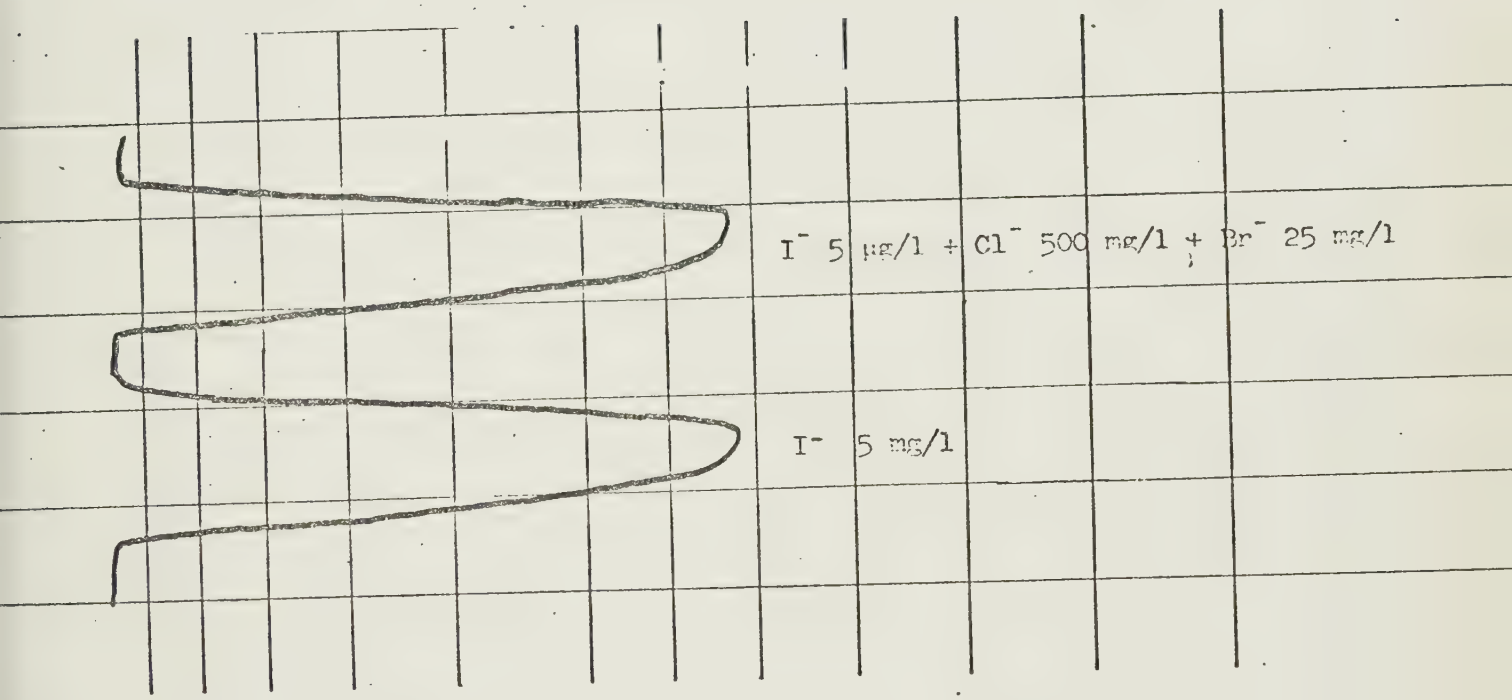
\+ 1,5 ml HBr

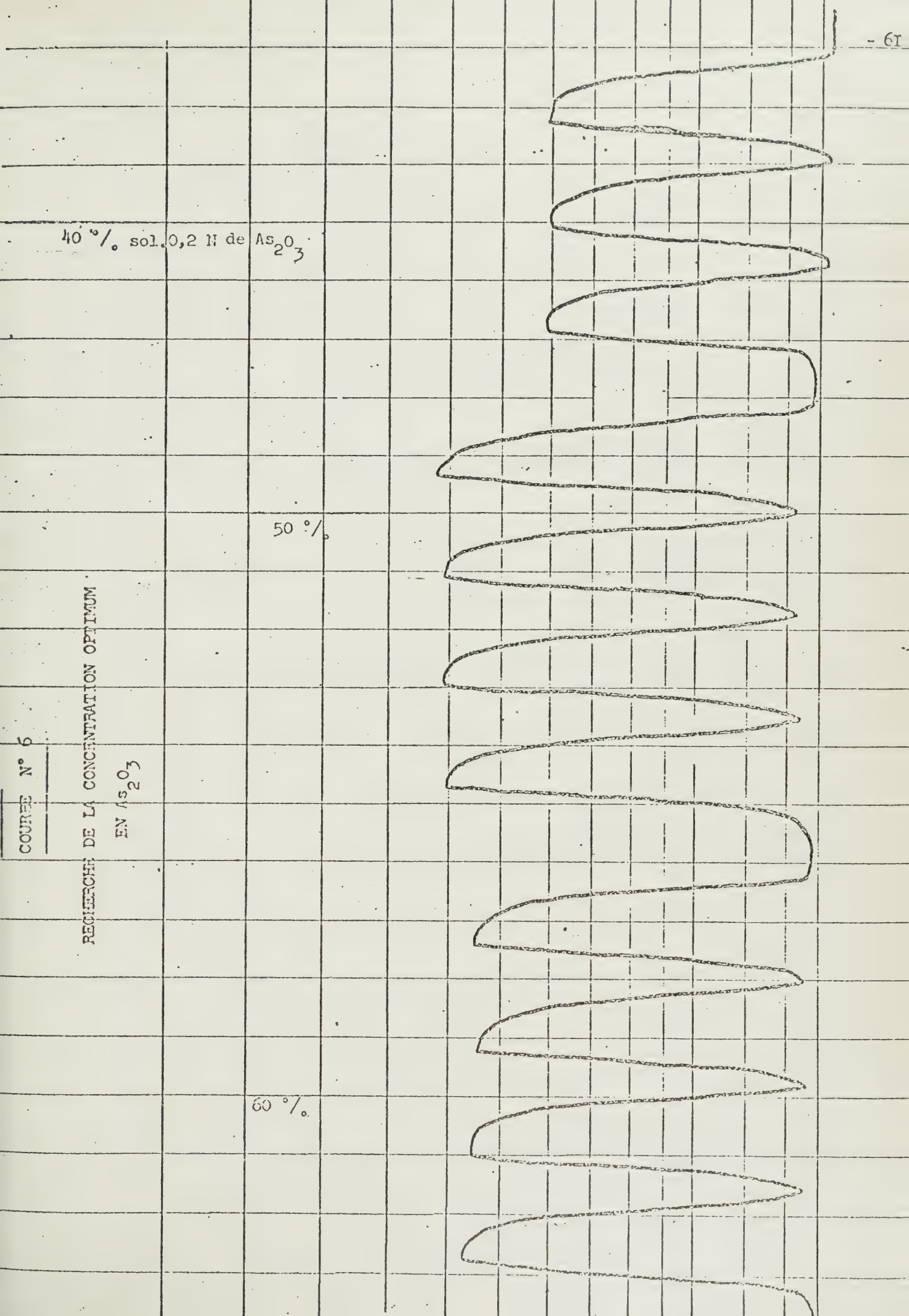
\+ H_2O q.s.p. 100 ml

.../

I O D E

COURBE N° 5





COURBE N° 6

RECHERCHE DE LA CONCENTRATION OPTIMUM EN As_2O_3

$(SO_4)_2$ Ce Pour 250 ml de solution

==========

100 ml d'une solution 0,1 N

\+ 15 ml SO_4H_2

\+ H_2O q.s.p. 250 ml

5° - Courbe d'étalonnage

Dans les conditions expérimentales déterminées ci-dessus nous avons établi différentes courbes d'étalonnage de façon à juger de la fidélité de la méthode.

Malgré toutes les précautions prises au point de vue manipulation, nous avions des différences de courbes d'étalonnage, cela nous a conduit à faire une étude statistique avec une solution d'iodure de 5 µg/l. Chaque solution a été dosée sept fois.

Nous constatons que le premier résultat d'une série est toujours inférieur aux suivants. Pour le calcul statistique nous n'avons pas tenu compte de cette valeur.

Dans ces conditions et pour obtenir une fourchette où les valeurs ont 95 °/₀ de chance de se trouver, nous obtenons

- pour 5 µg : - une densité optique variant de 0,38 à 0,42

- ce qui correspond à une teneur en iodure variant de 4,85 à 5,2 µg/l,

soit une erreur de $\pm$ 5 °/₀ sur un échantillon de 5 µg/l.

.../

RESULTATS ETUDE STATISTIQUE

CALCUL DE L'INCERTITUDE POUR 1 µg/l I^-

AVEC 95 °/₀ DE CAS POSSIBLES

LECTURE EN D.O. $x.10^{-3}$	$(x - \bar{x})$		$(x - \bar{x})^2$	CALCULS
880	1,7		2,49	$v = \frac{166,68}{11} = 15,16$
880	1,7		2,49	
880	1,7		2,49	
880	1,7		2,49	$\sigma = \sqrt{v} = 3,8$
870		8,3	68,89	
880	1,7		2,49	$\sigma m = \frac{\sqrt{v}}{n} = 1,1$
880	1,7		2,49	
870		8,3	68,89	si H = 10 t = 2,301
880	1,7		2,49	pour P = 0,05
880	1,7		2,49	
880	1,7		2,49	RESULTAT :
880	1,7		2,49	
				878,3 ± 1,1 x 2,201
				880,72 < x < 875,88
				après majoration
Σ = 10 540	17	16,6	166,68	. 0,890 < x < 0,870

n = 12 $\bar{x}$ = 878,3

.../

RESULTATS ETUDE STATISTIQUE

CALCUL DE L'INCERTITUDE POUR 3 µg/l I^-

AVEC 95 % DE CAS POSSIBLES

LECTURE EN D.O. x 10^{-3}	$(x - \bar{x})$ +	$(x - \bar{x})$ −	$(x - \bar{x})^2$	CALCULS
590		4	16	$v = \frac{\sum (x-\bar{x})^2}{4-1} = \frac{8\,910}{14} = 18{,}5\ 10^{-6}$
590		4	16	
590		4	16	
600	6		36	$\sigma = \sqrt{v} = 10^{-3}\sqrt{18{,}5} = 4{,}3\ 10^{-3}$
595	1		1	
595	1		1	$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{4{,}3\ 10^{-3}}{\sqrt{14}} = 1{,}1\ 10^{-3}$
590		4	16	
595	1		1	
600	6		36	si $x = \bar{x} \pm \sigma_m t$
600	6		36	
595	1		1	$x = 594 \pm 2{,}35$
590		4	16	
590		4	16	
590		4	16	$0{,}5916 < x < 0{,}5964$
600	6		36	
				après majoration
$\sum$ = 8 910	28	28	260	$0{,}590 < x < 0{,}600$

n = 15 N = 15 - 1 = 14 si P = 0,05 ⟹ t = 2,145

$\bar{x}$ = 594

.../

RESULTATS ETUDE STATISTIQUE

CALCUL DE L'INCERTITUDE POUR 5 µg/l

AVEC 95 % DE CAS POSSIBLES

LECTURE MI D.O. x 10^3	$(x - \bar{x})$ +	$(x - \bar{x})$ −	$(x - \bar{x})^2$	CALCULS
420	17,5		306,25	$v = \frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{(4-1)} = \frac{2850.10^{-6}}{23} =$
415	12,5		156,25	124.10^{-6}
410	7,5		56,25	
430	27,5		756,25	écart type $\sigma = \sqrt{v} = 11.10^{-3}$
410	7,5		56,25	
410	7,5		56,25	écart type moyen $\sigma m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ =
410	7,5		56,25	N=n-1
415	12,5		156,25	$\sigma m = \frac{11.10^{-3}}{\sqrt{23}} = 2,31$
415	12,5		156,25	
400		2,5	6,25	
395		7,5	56,25	pour N = 23, P = 0,05 ⟹ t = 2,069
400		2,5	6,25	
400		2,5	6,25	
390		12,5	156,25	d'où $x = \bar{x} \pm \sigma mt$
390		12,5	156,25	
395		7,5	56,25	
395		7,5	56,25	$\sigma mt = 4,8.10^{-3}$
390		12,5	156,25	
390		12,5	156,25	$x = (402,5 \pm 4,8)\ 10^{-3}$
395		7,5	56,25	
400		2,5	6,25	soit $0,3977 < x < 0,4073$
395		7,5	56,25	
400		2,5	6,25	
390		12,5	156,25	
				majoration due à la lecture sur le graphe
Σ 9 660	112,5	112,5	2 850	$0,395 < x < 0,410$

.../

RESULTATS ETUDE STATISTIQUE

CALCUL DE L'INCERTITUDE POUR 6 µg/l I^-

AVEC 95 % DE CAS POSSIBLES

LECTURE EN D.O. $x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})$ +	$(x - \bar{x})$ −	$(x - \bar{x})^2$	CALCULS
320	21,4		457,96	$v = \frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{4-1} = \frac{1323.40.10^{-6}}{14}$
310	11,4		129,96	
300	1,4		1,96	
315	16,4		268,96	$v = 95.10^{-6}$ $\sigma = \sqrt{v} = 10^{-3} \times 9,7$
300	1,4		1,96	
300	1,4		1,96	$\sigma_m = \frac{9,7.10^{-3}}{\sqrt{n-1}} = \frac{9,7.10^{-3}}{3,97}$
290		8,6	73,96	
300	1,4		1,96	
290		8,6	73,96	$\sigma_m = 2,5.10^{-3}$
295		3,6	12,96	
285		13,6	184,96	pour P = 0,05 N = 14 $\Rightarrow$ t = 2,145
295		3,6	12,96	
295		3,6	12,96	les mesures seront données
295		8,6	12,96	pour $x \pm \sigma_m t$
290			73,96	d'où $\sigma_m t = 2,145 \times 2,5.10^{-3}$
				$= 5,25$
				RESULTAT :
				$(298 \pm 5,25)\ 10^{-3}$
				soit 0,293 < 6 µg/l < 0,302
				majorons
$\leq$ 4 480	54,8	50,2	1 323,40	0,290 < 6 µg/l < 0,305

$\bar{x} = 298$

.../

Nous avons établi la courbe d'étalonnage (courbes 7 et 8)

6° - Analyse des échantillons

Chaque échantillon a subi les analyses suivantes (chaque analyse étant elle-même triplée) :

- 1ère analyse pour déterminer la gamme de concentration de l'échantillon (de 0 à 7 µg/l ou supérieure à 7 µg/l) ;

- Si la concentration est supérieure à 7 µg/l, des dilutions successives sont effectuées de façon à obtenir un résultat compris entre 0 et 7 µg/l puis entre 0 et 3 µg/l ;

- Addition à l'échantillon initial, si la concentration le permet (entre 0 et 3 µg/l soit à la dilution adéquate, d'une quantité d'iode correspondant à 4 µg/l.

Ces nombreuses analyses pour un échantillon nous ont permis de faire des recoupements et de déterminer pour chaque échantillon avec quel pourcentage d'erreur nous obtenions nos résultats.

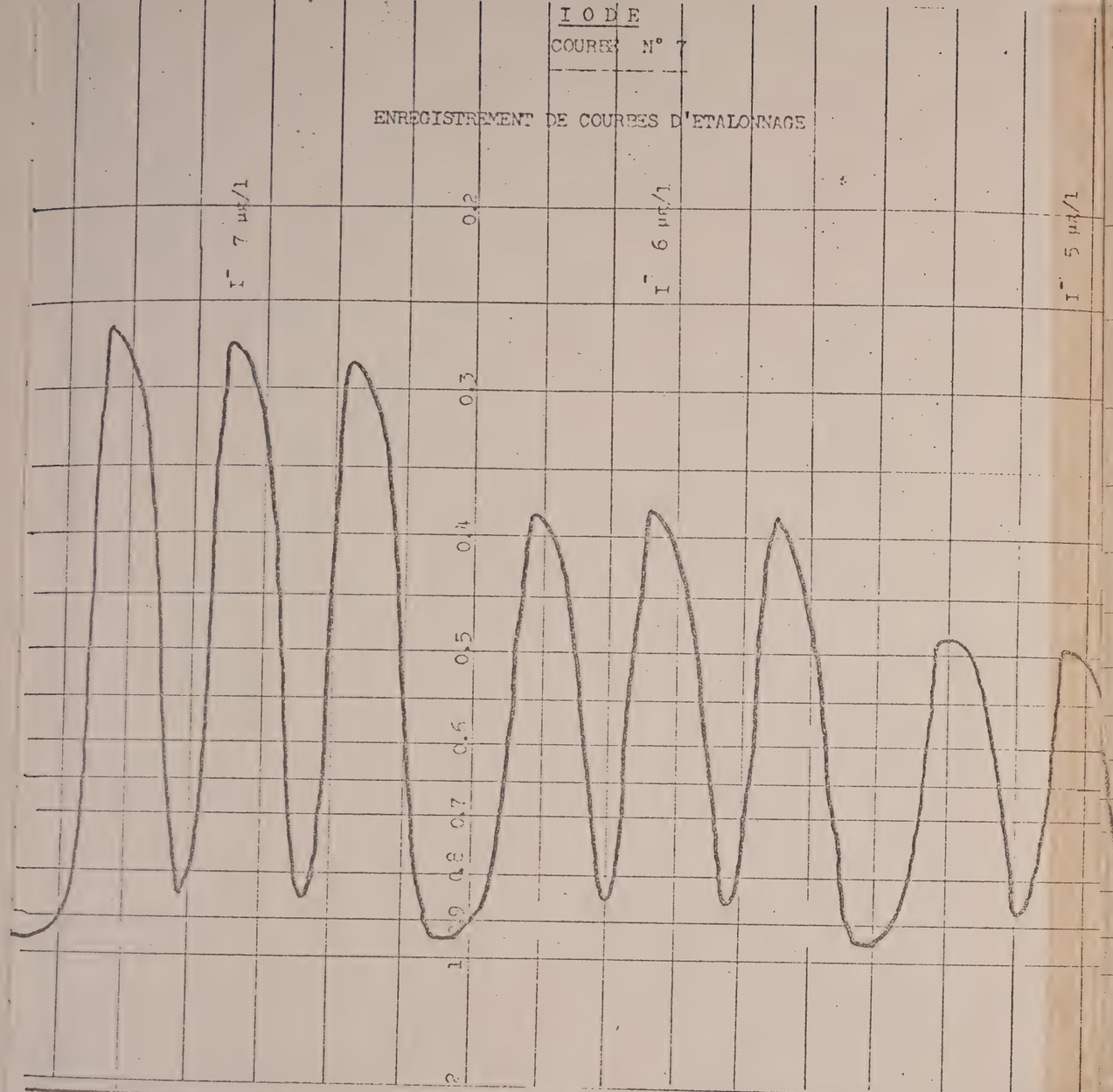
La limite de sensibilité de la méthode est ainsi de 1 µg/l.

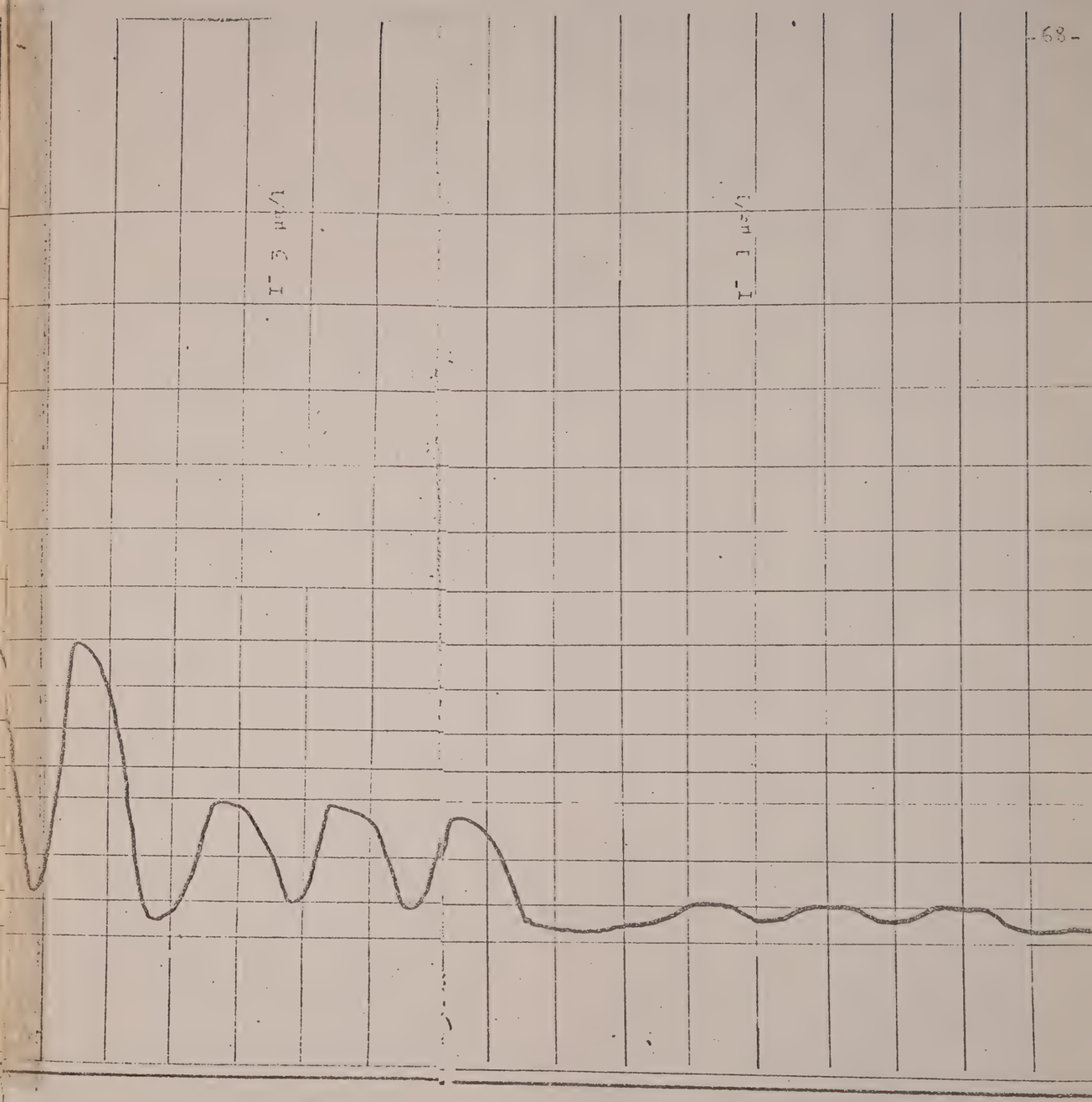
L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

IODE

COURBE N° 7

ENREGISTREMENT DE COURBES D'ETALONNAGE

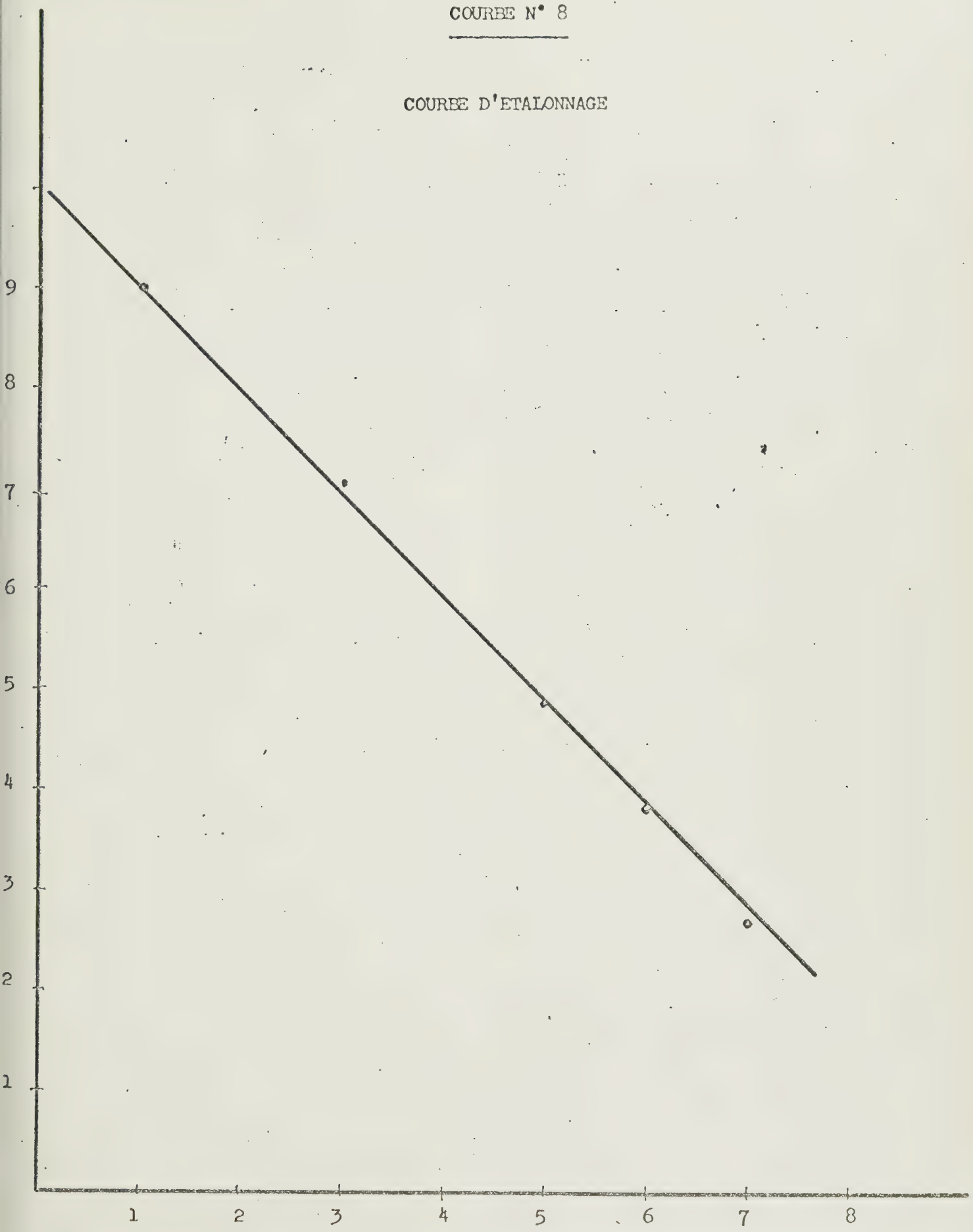




I O D E

COURBE N° 8

COURBE D'ETALONNAGE



ANHANG

I - METHODES DE DOSAGE DE L'URANIUM

Les méthodes d'analyses de l'uranium sont nombreuses et bien entendu dépendent de la concentration.

A - FLUORESCENCE

C'est la plus rapide puisqu'il s'agit uniquement d'exposer l'échantillon à des rayons X (77) ; ne permet de détecter que 500 mg/l.

B - COLORIMETRIE

On connaît de nombreuses méthodes colorimétriques avec le peroxyde alcalin (78), la β isopropyltropolone (79), la 8-hydroxyquinoline (80), le Monochrome Black Blue G (8I), le Diamond Black PBB (8I), l'acide 5-sulfosalicylique (82), le xylénol orange (83), la sulfocyanure, le solochrome Fast Red (84), le 1-2 pyridilazo 2-naptol (85) dont les sensibilités sont comparées dans le tableau 1 (page 3 et 4) avec la longueur d'onde du maximum d'absorption.

On voit que ces méthodes ne sont pas suffisamment sensibles pour le problème qui nous intéresse. Nous avons donc recherché des méthodes colorimétriques plus sensibles.

Deux réactifs : - Arsenazo III ou (3 - (2 arsonophenylazo) - 4,5-dihydroxy - 2,7-naphtalène disulfonic acid)

et

- dibenzoylméthane ou 1,3 diphényl - 1,3 propanedione

$$C_6H_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_6H_5$$

ont fait l'objet de nombreuses publications.

a) - ARSENAZO III (86 - 87 - 88 - 89 - 90 - 9I)

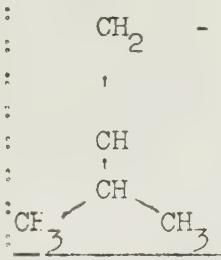
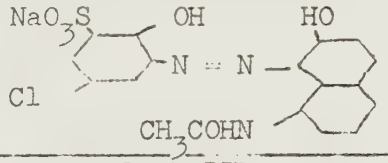
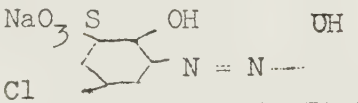
L. HENICKSMAN (86) travaille à un pH = 7,9, masque les ions gênants avec de l'E.D.T.A. et obtient ainsi une sensibilité de 100 µg/l.

Les méthodes diffèrent par le mode d'extraction :

- soit après précipitation (88) (89) l'uranium est extrait par des mélanges Tributyl Phosphate-toluène (88) ou tributyl Phosphate-tétrachlorure de carbone (90)
- soit l'uranium est extrait par une amine à longue chaine (9I)

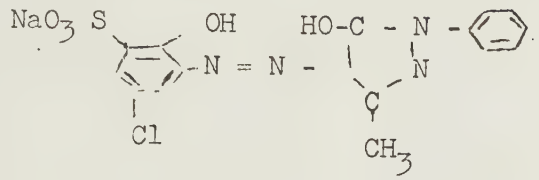
On atteint des sensibilités de 2 µg/l (90).

T A B L E A U I

	MAX.	SENSIBILITE	
Eau oxygénée (78)	400 mμ	27 mg/l	La réaction colorimétrique se développe dans un milieu NaOH
isopropyltropolone (79) 	405 mμ	23 mg/l	
8 - Hydroxyquinoline (80)	380 mμ	15 mg/l	Extraction avec acétate d'éthyl puis addition de pyridine et d'oxyme dans l'acétone pour développement de la coloration avec le réactif.
Monochrome Black Blue G (8I) 	590 mμ	0,5 mg/l	
Diamond Black PPB (8I) 	6I0 mμ	1 mg/l	Cuivre et fer interfèrent
Acide 5-sulfosalicylic (82)	370 mμ	1 mg/l	Coloration développée à pH = 6
Xylénol orange (83)	568 mμ	0,8 mg/l	U (VI) réduit en U (IV) par l'acide ascorbique U (IV) forme un complexe rouge violet stable à pH = 3,5 - 3,7

.../

TABLEAU I (SUITE)

		MAX.	SENSIBILITE	
Solochrome Fast Red 	(84)	490 mμ	0,5 mg/l	
1 - 2 - pyridilazo - 2 - naphtol	(85)	560 mμ	0,2 mg/l	
Ferricyanure de potassium	(128)	400 mμ	30 mg/l	En milieu nitrique
Thiocyanate de potassium	(129)	320 mμ	0,4 mg/l	On décolore le complexe ferrique avec du chlorure d'étain (II)

b) - DIBENZOYLMETHANE (92 - 93 - 94 - 95 - 96 - 97 - 98 - 99 - 100 101).

C'est l'ion uranyle qui forme un complexe avec le dibenzoylméthane. D'après Blanquet (93) le rapport U/D.B.M. = 1/1 mais les ions gênants sont nombreux :

$$Zr - Hf - Th - Fe^{+++} - PO_4^{\equiv} - AsO_4^{\equiv} - F^- -$$

Pour éliminer ces ions de nombreux auteurs effectuent une extraction préalable :

- soit à l'aide de tri-n-octylphosphine oxyde (94)
- soit de Tributylphosphate (95 - 96 - 97)
- soit par l'acétate d'éthyle (98)

Sans concentration préalable on détecte avec le dibenzoylméthane 10 µg/l.

c) - RHODAMINE B

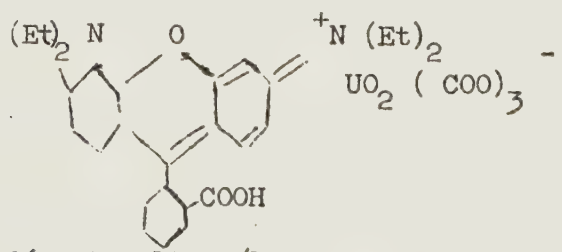
C'est également un réactif sensible (102) qui forme avec l'ion uranyle un complexe qui permet de détecter 20 µg/l.

C - FLUORIMETRIE

a) - EN MILIEU LIQUIDE

L'uranium en présence d'acide phosphorique produit une fluorescence quand la solution est éclairée sous une lumière monochromatique de 253 mµ (103), mais cette réaction n'est qu'un test qualitatif. Par contre, dans un milieu tamponné en phosphate mono et diacide de sodium l'uranium provoque une fluorescence (104) qui permet de détecter 10 µg/l.

Par ailleurs la rhodamine B additionnée d'acide benzoïque (105) forme avec l'ion uranyl un complexe de la forme :



qui permet de détecter 12 µg/l.

.../

b) - EN MILIEU SOLIDE

Les sels d'uranium sont fluorescents quand ils sont exposés aux rayonnements ultra-violets. Dans certaines conditions la fluorescence présente une sensibilité considérable et en particulier quand on incorpore par fusion aux sels d'uranyle du fluorure de sodium mélangé à des carbonates alcalins (9,4 °/o NaF - 39,4 °/o CO_3Na_2 - 51,2 °/o CO_3K_2) (106). La relation est linéaire jusqu'à un rapport U/NaF = $2,5.10^{-5}$ mole.

La lumière émise par le sel d'uranyle a un maximum à 555,5 mμ. Les méthodes de dosage de l'uranium, par ce principe, sont nombreuses (106- 107- 108- 109- 110) et elles sont mises en application dans différents milieux d'eaux naturelles peu concentrées (sensibilité 0,1 μg/l) (111- 112), dans le sang (113), dans les urines (114).

Ainsi nos différentes recherches bibliographiques prouvent que nous avons tout intérêt à utiliser la fluorimétrie en phase solide.

De façon à ce que le coefficient de QUENCHING soit toujour compris entre les valeurs 0,8 et 1,2 ou que les ions gênants soient éliminés le plus possible nous avons procédé à une extraction.

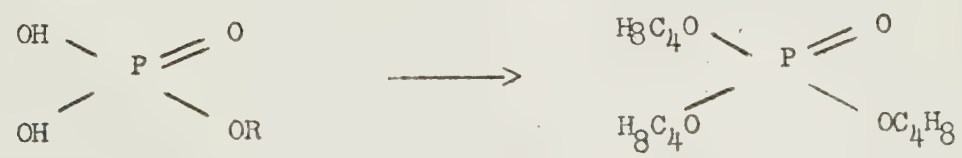
D - EXTRACTION

Nous avons préféré l'extraction par solvant à une fixation des ions uranyle sur une résine échangeuse d'anions comme le préconise TREMILLON (115) ou KORKISCH et HAZAN (116) car la manipulation est alors très longue.

Les extractions de l'uranium avec l'éther, l'hexone, la thénoyl trifluoracétone sont gênées par les anions.

Les extractions avec les amines aliphatiques secondaires ou tertiaires à longue chaine (117- 119- 120- 121-126 - 123- 124) (tri. lauryl. amine ou T.L.A. - tri. nonylamine ou T.N.A.) font intervenir une association des molécules neutres du nitrate d'uranyle avec celle du nitrate d'amine (118 - 120) et non pas un mécanisme de coordination ; des anions extractibles dans les mêmes conditions peuvent être extrèmement gênants.

Les composés organo phosphorés tel que le T.B.P. qui correspond au sel de l'acide alkyl-phosphorique :



Acide alkyl (126 - 127) Phosphorique

Tributyl Phosphate

étant un composé neutre, agit par solvatation pure grâce à la basicité de l'oxygène du radical phosphoryle exalté par les chaines carbonées.

Comme agent d'extraction, nous avons donc choisi le tributyl phosphate en présence de benzène et de nitrate d'aluminium afin de complexer les ions gênants.

II - MODE OPERATOIRE

A priori, les eaux des nappes phréatiques que nous avons à étudier ont des concentrations en uranium < 1 µg/l.

Avant d'effectuer une analyse quelconque, nous procédons à une oxydation de l'uranium sous sa forme U (VI) car c'est ce degré d'oxydation de l'uranium qui forme des sels fluorescents quand ils sont exposés aux rayonnements ultra-violets.

A - OXYDATION

100 cc d'eau à analyser sont additionnés de 5 cc d'acide chlorhydrique concentré afin d'acidifier l'échantillon et de dissoudre le maximum de matières en suspension.

Après avoir évaporé à sec on reprend par de l'acide nitrique concentré de façon à oxyder tout l'uranium présent à son degré d'oxydation U (VI) et on évapore cette solution. On obtient un résidu sec.

B - CONCENTRATION

A priori, la méthode fluorimétrique a une sensibilité de 1 µg/l, pour des concentrations inférieures il faut donc effectuer au préalable une concentration de l'échantillon.

On reprend le résidu sec par de l'acide nitrique 2,5 N. Les sels d'uranyle étant parfaitement solubles dans l'acide nitrique, on obtient un échantillon que l'on peut filtrer à la rigueur.

Bien entendu cette reconcentration est également valable pour les ions gênants, c'est pourquoi on poursuit par une extraction.

.../

C - EXTRACTION

Les 30 ml de solution en milieu NO_3H 2,5 N sont extraits par deux fois avec 10 ml du mélange à :

- 30 °/₀ de tributylphosphate
- 70 °/₀ de benzène,

en présence de $(NO_3)3$ Al de façon à complexer les anions tels que les fluorures, etc...

Nous avons vérifié que le rendement d'extraction était très valable en procédant ainsi par deux extractions successives.

Etant donné que l'on ne peut effectuer la fluorimétrie sur le mélange de solvants, il faut l'évaporer.

Pour cela l'échantillon est placé dans une capsule anti-grimpante en pyrex chauffé doucement au bain de sable de façon à éviter les projections. Le résidu sec est repris par 10 ml d'acide nitrique 2,5 N

On constate qu'entre ces différentes manipulations : concentration et extraction, on a obtenu une reconcentration de l'échantillon de 10 fois.

D - FLUORIMETRIE

Les stades successifs sont :

- pipetage
- évaporation
- fusion avec pastille de flux
- lecture au fluorimètre.

1°) PIPETAGE - EVAPORATION

Il faut pipeter

- 6 fois 0,1 ml d'échantillon avec une pipette de 0,1 ml précise à 0,002 ml près que l'on dépose dans une nacelle en platine cylindrique à fond plat, de diamètre extérieur 10 mm, de hauteur 2,8 mm ;
- 3 fois 0,1 ml de solution étalon à 10 µg/l dans NO_3H 2,5 N.

Les 6 capsules ainsi remplies sont portées sous des épiradiateurs à infra-rouge pour évaporation.

.../

Ensuite dans 3 capsules contenant l'échantillon on pipette de nouveau 0,1 ml de solution étalon que l'on ajoute en tant que surcharge. On fait de nouveau une évaporation.

X X X	Blanc	X X X	Echantillon
X X X	Etalon	X X X	Echantillon + surcharge

2°) FUSION

On pose les nacelles sur la grille le plus au centre possible. On place dans chaque nacelle une pastille de flux.

La grille est disposée à 10 cm au-dessus du bec Méker n° 6.

La fusion dure 10 minutes à une température de 900 ° environ.

3°) LECTURE

Les pastilles étant refroidies on les place sur le fluorimètre. Nous utilisons un fluorimètre CARATON.

Une lampe à mercure, dont la longueur d'onde d'excitation de 3 600 Å, sélectionnée par un filtre, permet de mesurer la fluorescence à 30° grâce à un photomultiplicateur précédé de filtre qui sélectionne les bandes de fluorescence.

Le fluorimètre est étalonné avant la lecture avec une rondelle de polyéthylène.

Les résultats sont exprimés en µg/l,

soit : B la lecture moyenne pour le blanc

X " " " " l'échantillon

U " " " " l'étalon

U + X " " " " l'échantillon + surcharge

coefficient de QUENCHING : $Q \dfrac{((U + X) - B) - (X - B)}{U - B}$

Résultat : $\dfrac{X - B}{U - B} \times 10 \times Q$ en µg/l

E - RESULTATS

Dans ces conditions tous les échantillons ont donné un coefficient de QUENCHING convenable. Tous les échantillons ont été dosés 3 fois.

La limite de sensibilité de la méthode est de 0,1 µg/l déterminé à 50 °/o près.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

THORIUM

Etant donné que nous n'étions pas dans un Centre C.E.A. où nous puissions disposer d'accélérateurs, nous n'avons pas pu utiliser l'analyse par activation (130) qui est pourtant fort intéressante car elle est très sensible (0,2 µg/l) et ne nécessite pas une séparation préalable du Th

I - SEPARATION DU THORIUM, DE L'URANIUM, DU ZIRCONIUM ET DES TERRES RARES -

A - EXTRACTION PAR SOLVANT :

Les extractions par solvants sont très utilisées pour le raffinage du Thorium avec 30 °/o de T B P - 70 °/. de Solvesso 100 (131).

A des concentrations moindres mais de l'ordre tout de même du gramme litre de Th, l'extraction par le Di- (2-éthylhexyl) phosphonic a été étudiée suivant l'influence du Ph, des sulfates, des nitrates (132-133-134)

L'oxyde de mesityl est également un solvant très employé, mais l'uranium est extrait dans les mêmes conditions (135), ce n'est donc pas un mode opératoire qui pouvait nous convenir étant donné que dans les eaux que nous étudions l'Uranium est sûrement présent à des concentrations supérieures à celles du Th.

Une séparation s'appliquant à des concentrations de l'ordre du mg/l fait appel à un mélange de tributylphosphate et de méthylisobutylcétone (136).

L'extraction par solvant n'est donc pas intéressante aux concentrations étudiées (<1µg/l), c'est pourquoi nous avons étudié bibliographiquement le phénomène de coprécipitation.

B - PRECIPITATION :

Les méthodes de simples précipitations sont particulièrement utilisées pour séparer l'uranium du thorium. On précipite ce dernier soit sous forme benzoate (137) soit sous forme sébacate, soit sous forme naphtionate (138), soit sous forme oxcalate (139 - 140).

.../

Par contre, les méthodes de coprécipitation qui ont été employées par les Japonnais pour déterminer les concentrations dans leurs eaux de torrents ou leurs lacs se rapprochaient plus de notre problème.

Le Thorium est coprécipité sous forme d'hydroxyde :

- soit avec l'hydroxyde d'aluminium (141), mais il faut effectuer la coprécipitation sur place car il faut traiter des dizaines de litres d'eau pour obtenir une précision 6.10^{-2} µg/l ;

- soit avec l'hydroxyde ferrique (142) mais la précision dans ce cas n'atteint que 10 µg/l ;

- soit avec les phosphates de calcium et de magnésium (143).

Pour que ces méthodes aient une sensibilité suffisante, il faut mettre en jeu des volumes d'eau très importants, ce qui n'était pas possible dans notre cas ; il faut d'ailleurs noter que la coprécipitation de l'hydroxyde de Th suivie d'une centrifugation, puis d'une redissolution du précipité, précède souvent une extraction par un solvant organique (cyclohexane) pour séparer le thorium des hydroxydes d'aluminium de fer, de titane qui auraient précipité dans les mêmes conditions.

C - SEPARATION PAR RESINE -

Bien entendu, les séparations sur résine échangeuse d'ions sont souvent extrêmement longues car elles demandent des écoulements de liquide très lents (de l'ordre du ml par minute) de façon que les échanges, qui sont toujours des équilibres au niveau de chaque grain de résine, puissent s'établir, mais ces séparations sont très sélectives et dans notre cas le principal problème était de séparer l'uranium du thorium, ce qui ne pouvait être réalisé au moyen d' une extraction par solvant comme nous l'avons vu précédemment.

C'est pourquoi, nous avons étudié le problème de la séparation du thorium par résine échangeuse d'ions.

1) - Résine cationique :

Les Russes ont utilisé les résines cationiques K U 2 sous forme H^+ dont le pourcentage d'absorption dépend de la valeur de la charge de l'ion. L'ion Th^{4+} en milieu 0,1 - 10 N $HClO_4$ est très fortement absorbé alors que des ions avec deux ou trois charges positives, à cause de l'action compétitive des ions H^+, ne le sont pas. L'uranium en milieu ClO_4H est sous forme UO_2^{2+}, seuls Zr (IV) et Ce (IV) sont gênants dans ces conditions (144).

.../

En milieu SO_4H_2 l'uranium sous forme $(SO_4)3\ UO_2^{4-}$ n'est pas absorbé non plus (145).

Nous n'avons pas pu obtenir rapidement des résines K U 2, c'est pourquoi nous avons en définitive opté pour les résines anioniques.

2) - Résine anionique :

Les Russes Z.K. KARALOVA et N.P. SHIBAEVA (146) utilisent une résine anionique mais dans les conditions de l'opération le thorium n'est pas absorbé alors que les ions génants tels que uranium et zirconium sont fixés sur la résine. Par cette méthodologie on ne peut espérer aucune reconcentration des solutions au niveau de la chromatographie, ce qui est un inconvénient majeur dans notre cas.

Seul le Thorium est peu enclin à former des complexes chlorures chargés négativement alors que c'est le phénomène inverse qui se produit pour l'uranium.

En milieu chlorhydrique - butanol l'uranium et le thorium sont absorbés également sur les résines Dowex 1 x 8 (147) alors que le thorium est élué par un mélange méthanol HCl.

En milieu nitrique de nombreuses études ont été faites (148 - 149 - 150).

Le thorium et l'uranium forment des complexes anioniques avec les ions nitrates :

$$\left[Th\ (NO_3)_{6-n}^{n-2}\right] \quad \text{et} \quad \left[UO_2\ (NO_3)_{4-n}^{n-2}\right]$$

ou n = 0 ou n = 1

Comme le note V. KORGAONKAR (149) la fixation du Thorium sous forme $Th\ (NO_3)2^{2+}$ en solution augmente très rapidement en même temps que la concentration de l'acide nitrique, cela ne fait que confirmer le travail de J.S. FRITZ qui adsorbe le thorium sur la résine échangeuse d'ions en milieu NO_3H6M, alors que l'uranium est beaucoup moins bien absorbé surtout quand on est en présence de 50 °/o d'éthanol.

.../

L'addition de sels tels que $(NO_3)3$ Al ou NO_3NH_4 à NO_3H 0,5 M augmente l'absorption du thorium mais aussi celle de l'uranium. C'est pourquoi nous avons préféré travailler avec de l'acide nitrique 6 M pour fixer le thorium sur la résine. On lave ensuite la résine avec 300 ml de NO_3H 6 M de façon à éluer tous les autres ions (Br^{3+}, Ce^{4+}, No^{6+}, Pb^{++}, UO_2^{++}, etc...).

Le thorium est ensuite élué seul de la résine avec 100 cc d'acide nitrique 0,5 M.

II DOSAGE DU THORIUM -

Après la séparation du Thorium des ions gênants par le moyen de résine échangeuse d'ions, il faut étudier une méthode de dosage du Thorium.

Nous avons laissé de côté les méthodes conductimétriques (151) pas suffisamment sensibles pour effectuer des recherches dans le domaine du dosage colorimétrique.

A - DOSAGE COLORIMETRIQUE :

Parmi les différents réactifs préconisés, leur sensibilité vis-à-vis du Thorium est extrèmement différente (voir tableau n° 1)

.../

T A B L E A U n° I

Réactif	Th minimum présent dans l'échantillon	mμ	Réf.
Thorin	10 ppm	545	154
Acide (hydroxy - 2 - disulfo - 3 6 naphtylazo - 1) - 2 benzène arsonique			
Thorin	4 ppm	545	155
Quercétine rutinoride 3	1,16 ppm	435	152
Xylenol orange	0,2 ppm	568	153
Méthylthymol bleu	0,4 ppm	568	153
Acid carminic	75 µg	560 - 590	158
Thorin	25 µg	545	159
Thoron	1 µg		
Arsenazo - DAL	1 µg	654	157

.../

C'est avec l'arsenazo D A L et le thoron que l'on obtiendrait la meilleure sensibilité, mais le réactif colorimétrique le plus utilisé pour le dosage colorimétrique du Thorium ou des terres rares et qui permet de détecter les plus faibles quantités de Thorium est l'arsenazo III (160- 161- 162- 163) ou (3, 6 bis (2' - arsonophenylazo) - 4,5 - dihydroxy - 2,7 - naphtalène disulphonic acid) ou ses dérivés 2,7 - Dinitraso 1,8 - Dihydrorynaphtalène 3,6 - Disulphonic acid (164).

Effectivement une détermination colorimétrique avec Arsenazo III dans les urines est préconisée par BAZZANO E. (161) la limite de sensibilité étant de 0,6 µg/l. Toujours dans les échantillons biologiques (162) PAVLOVSKAYA détecte 0,2 µg de Thorium dans l'échantillon et c'est PETROW et STREHLOW qui obtiennent une densité optique non négligeable pour 0,1 µg de thorium dans l'échantillon.

La méthode avec l'arsenazo III semblait donc très intéressante surtout qu'au préalable du dosage colorimétrique nous éliminons les ions qui sont également susceptibles de donner une coloration jaune dans les mêmes conditions que le thorium (Fe^{3+}, Zr^{4+}, U_{VI}). Nous avions donc un dosage sélectif du thorium.

Il est bien connu qu'un dosage fluorimétrique est généralement plus sensible qu'un dosage colorimétrique. Pour le thorium un dosage fluorimétrique est possible avec le morin (163) la sensibilité n'est pas accrue (0,5 µg dans l'échantillon) par rapport à la colorimétrie avec l'arsenazo III, mais surtout les conditions de manipulation sont très strictes (température, temps de mesure après l'addition des réactifs) aussi nous avons préféré nous limiter à un dosage par colorimétrie avec l'arsenazo III.

III - MODE OPERATOIRE (287)

Vu les faibles concentrations de nos eaux, la prise d'échantillon était de 10 litres .

1) Minéralisation

L'eau est évaporée sur bain de sable en présence de 15 ml d'acide perchlorique concentré et de 15 ml d'acide nitrique concentré.

Le volume de l'échantillon étant réduit à 20 ml environ, on minéralise pendant 2 heures, puis on évapore à sec très lentement en évitant toutes projections.

L'extrait sec est repris par 300 ml d'acide nitrique 6 N.

.../

2) Elimination des ions gênants

Le thorium est séparé des ions gênants par chromatographie sur résine anionique.

Après avoir mis la résine en milieu nitrique on élabore les colonnes de chromatographie dans des tubes de verre de 12 mm de diamètre intérieur surmontés d'une ampoule à décanter.

L'échantillon est percolé sur la résine à une vitesse de 1 ml/minute.

D'après Fritz J.S. et Garralda B.B. seuls Ce^{4+}, Mo^{6+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} ne sont pas élués directement.

On percole ensuite 200 ml d'acide nitrique 6 M c'est alors que les ions Ce^{4+}, Mo^{6+}, Pb^{2+} et UO_2^{2+} sont complètement entraînés.

Le thorium restant seul fixé sur la résine est élué par 250 ml d'acide nitrique 0,5 N à un débit de 0,1 ml/minute.

3) Dosage

On évapore presque à sec les 250 ml de NO_3H 0,5 M contenant le thorium en présence d'acide perchlorique. On reprend le résidu par de l'eau. Pour complexer le fer on ajoute alors 500 mg d'acide ascorbique, puis 10 ml d'acide chlorhydrique.

On verse la solution dans une fiole jaugée de 20 ml où on ajoute 2 ml de solution d'arsenazo III à 0,05 °/₀ dans l'eau, puis on complète à 20 ml avec de l'eau distillée.

On effectue la lecture de la densité optique en cuve de 50 mm dans un spectrophotomètre à 660 mμ par rapport à un blanc.

4) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage peut, bien entendu, être effectuée directement à partir d'une solution étalon de $(NO_3)4\ Th,\ 4H_2O$ à 1 µg/ml.

Dans 5 fioles jaugées de 20 ml, on place respectivement 0 - 1 - 2 - 3 - 4 ml de solution étalon à 1 µg/ml.

On ajoute 2 ml de solution d'arsenazo III à 0,05 °/₀ dans l'eau.

On complète à 20 ml.

On mesure la densité optique de chaque solution par rapport au blanc dans des cuves de 50 mm à 660 mμ (courbes 1, 2).

En raison des pertes que nous étions susceptibles de subir lors de la minéralisation d'une part, du passage sur résine d'autre part nous

.../

avons préféré effectuer la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions. C'est-à-dire qu'à partir de 0 - 1 - 2 - 3 - 4 ml de solution étalon à 1 µg/l nous effectuions :

- la minéralisation
- le passage sur résine
- la spectrophotométrie.

Nous obtenions alors une courbe d'étalonnage légèrement inférieure à celle obtenue directement mais absolument valable pour nos échantillons traités (courbe 3).

IV - RESULTATS

Chaque eau a été analysée une fois directement puis avec deux surcharges.

Ainsi nous obtenions trois résultats pour une eau :

X

X + 1 µg

X + 2 µg

Les surcharges nous permettaient de vérifier que lors des différents traitements de l'échantillon, les pertes n'étaient pas importantes.

La lecture visible où les fluctuations du zéro n'interviennent pas se situe à une densité optique de 0,01, ce qui correspond à une teneur dans l'échantillon de 0,1 µg

Etant donné que notre prise d'échantillon s'élevait à 10 litres la limite de détection de la méthode ainsi mise en application est de 0,01 µg/l déterminé à 50 °/₀ près.

L'ensemble des résultats est groupe dans le tableau I.

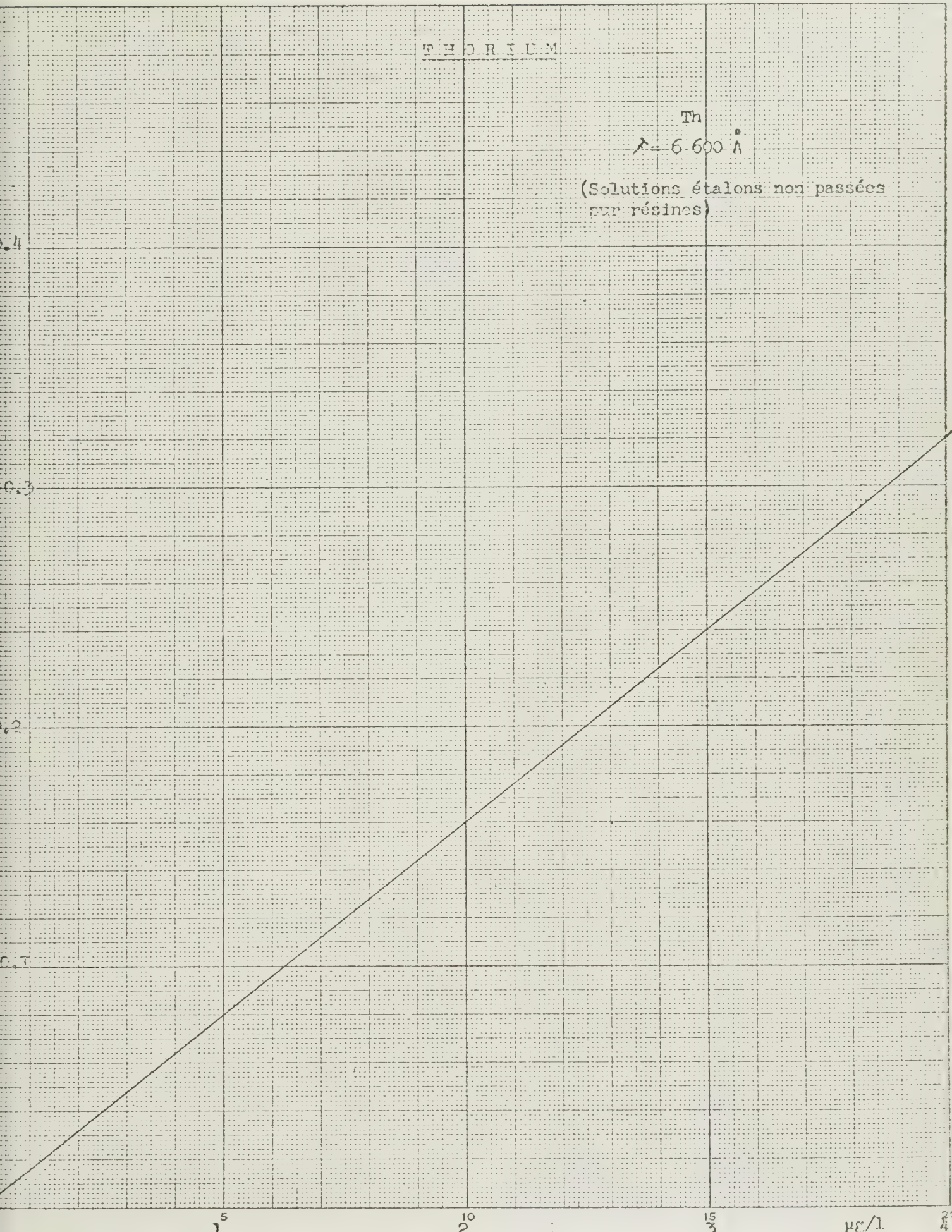
D.O.

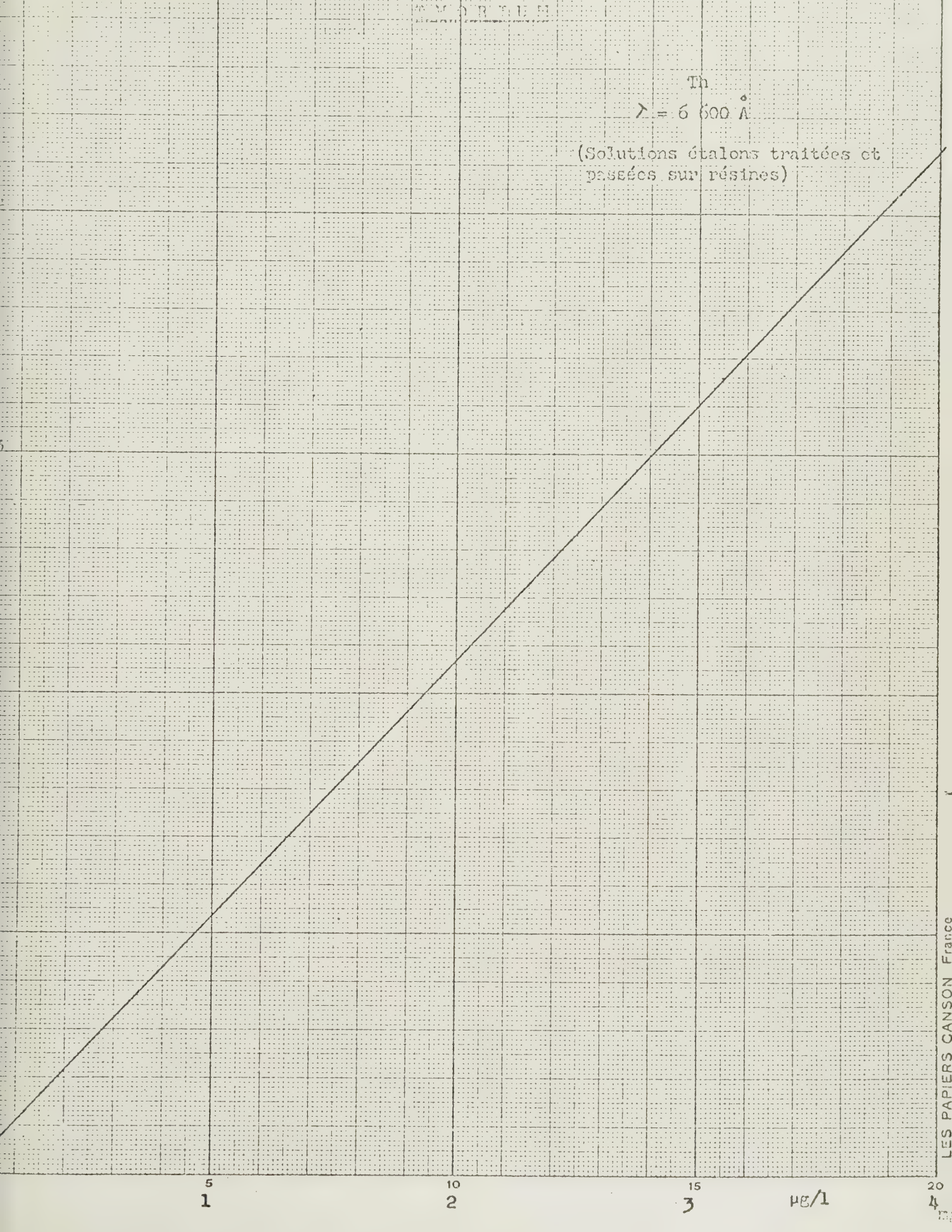
THORIUM

Th

λ = 6 600 Å

(Solutions étalons non passées sur résines)




Th
λ = 6 600 Å
(Solutions étalons traitées et passées sur résines)
5
10
15
20
1
2
3
4
µg/l
LES PAPIERS CANSON France

BORE

La teneur en bore dans l'eau de mer est de 4,5 mg/l (166) Les conditions physico-chimiques de la cristallisation des sels tels que (167) :

- kernite $Na_2B_4O_7$, 4 H_2O
- colémanite $Ca_2B_6O_{11}$, 5 H_2O
- pandermite $Ca_4B_{10}O_{19}$, 7 H_2O
- borocalcite $NaCaB_5O_9$, 8 H_2O
- ascharite $MgBO_2$ (OH)
- hydroboracite $CaMgB_6O_{11}$, 6 H_2O
- boracite Mg_6 $(Cl_2/B_{14}O_{26})$

ont été très étudiées (168).

Le bore s'accumule d'une façon appréciable dans des organismes végétaux marins ; il peut se produire dans les sédiments argileux des processus d'adsorption du bore plus importants que dans les sédiments sableux (169).

La détermination du bore dans des nappes phréatiques est donc très intéressante.

Le dosage du bore en général est un problème très délicat.

Nous avons effectué une importante bibliographie afin de choisir une méthode :
- rapide et simple
- sensible
- fidèle
- très sélective vis-à-vis du bore.

- METHODES DE DOSAGES

1) - Nous avons d'emblée éliminer toutes les méthodes, telles que :

- la titrimétrie (170 - 171 - 172 - 173 - 174 - 175 - 176 - 177 - 178 - 179)
- la photométrie de flamme (180 - 181 - 182 - 183 - 184).

.../

nécessitant une séparation préalable du bore par

- distillation (185 - 186 - 187)
- résines échangeuses d'ions (188 - 189 - 190)
- électrolyse sur cathode de mercure (191)

2) - Nous ne pouvions envisager une méthode spectrographique (192), non seulement parce que cette technique nécessite un appareillage coûteux mais aussi parce que sa précision et sa fidélité sont considérés comme inadéquates pour une interprétation géochimique (193).

3) - METHODES COLORIMETRIQUES

De nombreux réactifs réagissent avec le bore, on peut les classer dans différentes catégories (194) :

a) - Réactifs dérivés de l'hydroxyanthraquinone : ils réagissent en milieu sulfurique concentré :

- quinalizarine (195 - 179).

La longueur d'onde d'absorption maximum ou λ max. est de 620 mμ.

- Carmin $C_{22}H_{20}O_{13}$ (198 - 199 - 200)

λ max. = 585 mμ. La sensibilité de la méthode est de l'ordre du ppm après extraction par l'éther (199).

G. MARTIN et M. MAES ont remplacé l'acide sulfurique par de l'acide acétique cristallisable qui présente moins d'inconvénients, mais la sensibilité de la méthode n'est pas améliorée (200)

- 1 - 1' dianthrimide (201)

La sensibilité est de l'ordre de 0,5 mg/l.

- 1 - 1' bis (6 - chloroanthraquinonyl) amine (202 - 203)

λ max. = 641 mμ. La sensibilité est intéressante puisqu'on atteint 100 μg/l, mais les ions gênants sont nombreux : AsO_4^{3-} - Cd^{++} - $Cr_2O_7^{2-}$ - Fe^{3+} -

.../

- Chromotrope 2 B (200 - 209)

La sensibilité est de l'ordre du mg/l lorsque la coloration se développe dans un milieu acide et anhydride acétique.

Mais les anions oxydants gênent tels les nitrates. Le titane et le vanadium perturbent aussi la réaction.

- 5 - benzamido 6' chloro 1 - 1' bis (anthraquinonyl) amine (205)

Le complexe se forme dans le rapport 1/1, il est stable.

λ max. = 635 mμ . La sensibilité atteinte est de 100 μg/l.

- 5 p - toluidino 1 1' bis (anthraquinonyl) amine

λ max. = 720 mμ

De nombreux ions gênent : Fe^{3+} - Ni^{2+} - F^- - ClO_4^- - NO_3^- - NO_2^- PO_4^{3-}

- SPADNS (208)

Le complexe se forme dans le rapport 1/1.

λ max. = 490 mμ. La sensibilité obtenue est de l'ordre de 30 μg/l.

Ces différents réactifs présentent de nombreux inconvénients. La concentration en acide sulfurique a une grande importance. L'intensité maximale n'est atteinte qu'après plusieurs heures. Les ions gênants sont nombreux.

b) - Réaction de l'ion BF_4 (204 - 206)

Par addition d'acide fluorhydrique au bore on forme le complexe BF_4.

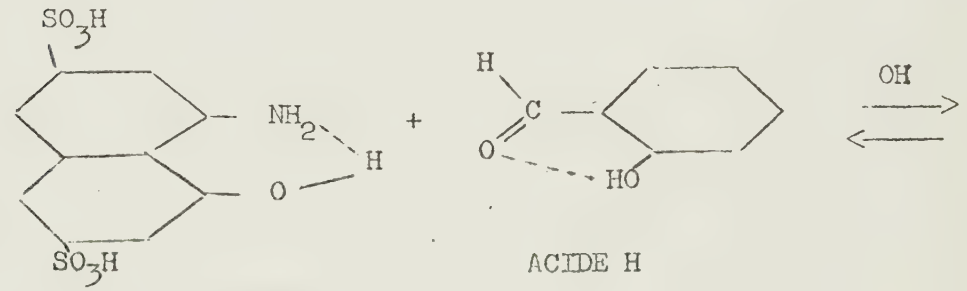
.../

L'ion fluoborique donne avec le bleu de méthylène un précipité bleu violet qui est redissout dans un solvant organique. Sur la phase organique on effectue une colorimétrie.

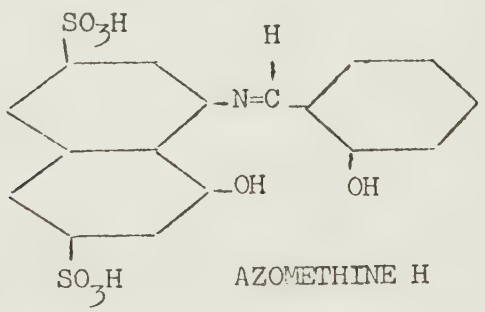
λ max. = 660 mμ et la sensibilité de la méthode est de 50 μg/l.

c) - Dérivé à groupement azoïque ou imine (207 - 208 - 209)

L'aldéhyde salicylique et l'acide H ou acide amino 8 naphtol 1 disulfonique 3, 6 réagissent pour donner l'azométhine H coloré en jaune. Le bore catalyse cette réaction.



ALDEHYDE SALICYLIQUE ACIDE H



AZOMETHINE H

On effectue une colorimétrie à λ max. = 415 mμ, à pH = 5.

Mais il faut 18 heures pour que la coloration se développe, ce qui est extrêmement long.

La préparation de l'azométhine est longue . La sensibilité de 10 μg/l de cette méthode est intéressante mais sa mise en oeuvre est délicate.

.../

d) - Réactifs à base de curcumine :

Le dosage à la curcumine a été proposé par PHILIPSON (210) et depuis il a trouvé de nombreuses applications (211 - 212 - 213 - 214) car elle est très sensible (50 µg/l), mais le dosage doit être effectué avec de grandes précautions car la réaction entre l'acide borique et la curcumine n'est possible que si la molécule de curcumine est protonisée ; elle est alors instable. Les conditions de chauffage, d'évaporation et d'acidité sont très strictes (215 - 216) L'eau est à éliminer (217).

ANDREW T.R. préconise un mélange d'acides acétique et sulfurique. Une fois le complexe formé, il dilue avec de l'éthanol et détruit ainsi la cucumine protonisée laissant le complexe intact (218).

La sensibilité de la méthode est de l'ordre de 50 µg/l. λ max. = 555 mµ. Pour rechercher des traces de bore dans le silicium, graphite, oxyde de beryllium ou l'uranium on extrait avant la colorimétrie avec la curcumine, un complexe de fluoborate de tétraphenylarsonium (218-219). La curcumine n'ayant pas une composition très homogène les résultats ne sont pas très reproductibles, la précision des résultats demande de nombreuses précautions (220).

Nous avons donc abandonné la colorimétrie pour la fluorimétrie qui fournit généralement des méthodes de dosages plus sélectives et plus sensibles.

4) - METHODES FLUORIMETRIQUES

Définition

Le phénomène de fluorescence est l'émission de rayonnements d'énergie d'une molécule optiquement active quand elle retourne à son état stable (228).

Cette activité peut être obtenue par l'absorption de lumière à n'importe quelle longueur d'onde capable d'exciter la molécule à son niveau électronique supérieur à l'état de singlet.

Avantages de la méthode

La méthode de la fluorescence a des avantages notables :

.../

- Elle est beaucoup plus sensible que la plupart des méthodes d'absorption.

- Elle est très spécifique.

Effectivement une lumière de longueur d'onde définie ne sera absorbée que par un nombre limité de corps. Parmi ces éléments absorbants, peu seront fluorescents et seulement une petite fraction donnera une fluorescence à des longueurs d'onde identiques.

La haute spécificité des méthodes de fluorescence permet d'éviter de nombreuses opérations de séparation.

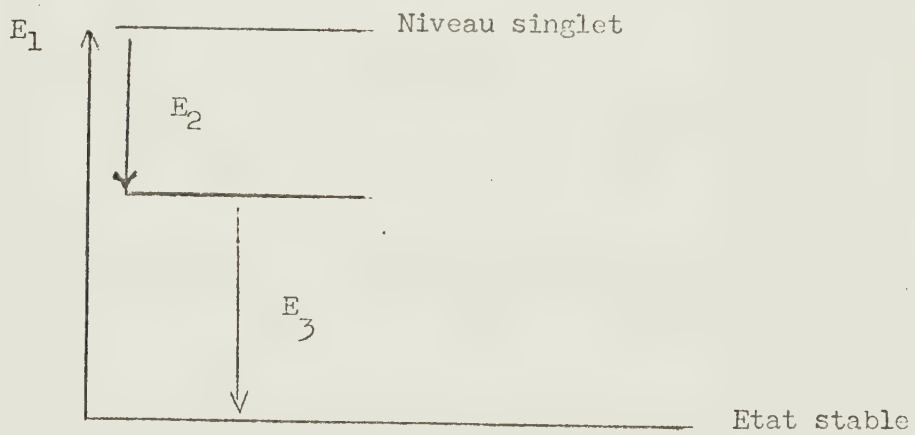
Théorie de la fluorescence

L'énergie de fluorescence est inférieure à l'énergie absorbée. La différence d'énergie se répartit entre les collisions et la dissipation de chaleur. Un diagramme simple des niveaux énergétiques moléculaires est représenté ci-dessous.

E_1 = énergie absorbée qui permet à la molécule de passer de son niveau d'état stable à différents niveaux d'excitation singlet.

E_2 = perte d'énergie sans radiation : collision, dissipation de calories.

E_3 = énergie de rayonnement de fluroescence.



L'énergie de rayonnement de fluorescence obéït à la loi de BOUGUER-BEER.

.../

$F = K (I_0 - I)$ où K = facteur de proportionalité

F = intensité de l'énergie émise

I_0 = intensité de l'énergie de rayonnement

I = intensité de l'énergie transmise

$I_0 - I$ = intensité de l'énergie absorbée.

Pour relier la fluorescence à la concentration d'après la loi de BEER :

$$I = I_0 e^{-abc}$$

a = coefficient d'absorption

b = longueur du chemin optique

c = concentration.

$$I_0 - I = I_0 (1 - e^{-abc})$$

$$F = k I_0 (1 - e^{-abc})$$

Mais pour de faibles concentrations :

$abc \longrightarrow 0$ donc $1 - e^{-abc} \longrightarrow abc$

Donc l'équation est simplifiée :

$$F = k I_0 abc$$

La fluorescence est donc directement proportionnelle à la concentration.

.../

Le bore réagit avec différents composés pour donner un complexe fluorescent :

	λ EXCITATION	λ REEMISSION	SENSIBILITE	REF.
	mμ	mμ	μg/l	
Quinizarin	365	595	10	221
Thoron 1 (*)	560	586	4	222
1,4 - dihydroxy anthraquinone	365	595	10	223
APANS (+)	390	587	7	224
Dihydroxy-2,4 - benzophénone	376	503	1	225
Hydroxy 2 - Methoxy 4 - chloro 4' benzophenone	365	490	0,3	226 227

(*) Arseno - 2 - benzène (1 - azo - 1') - 2 - oxynaphtalène 3 - 6 - sufonic acid

(+) Acide (O - arseno - phenylazo) 1 hydroxy 2 naphtalène disulfonique - 3,6

D'après MARCANTONATOS l'hydroxy - 2 - méthoxy 4 - chloro 4' benzophenone est un réactif sensible vis-à-vis du bore. La vitesse de formation du complexe à 70° est d'environ 25 minutes, il n'y a donc pas possibilité d'oxydation partielle du réactif. Ces complexes obéissent à la loi de la fluorescence (229 - 230).

La spécificité de la H.M.B.C. vis-à-vis du bore en tant que réactif fluorimétrique est donc très bonne.

Nous avons mis cette méthode en oeuvre pour nos dosages.

Appareillage

Comme source d'excitation à λ = 365 mμ nous utilisons une lampe à mercure suivie d'un filtre qui sélectionne cette longueur d'onde. Nous avons préféré la lampe à mercure à la lampe au xénon car l'énergie lumineuse émise par la première est plus importante.

.../

Nous opérons dans des cuves en quartz à trois faces dépolies de 10 mm de côté.

L'énergie de fluorescence est mesurée à 90°. On sélectionne la longueur d'onde de réémission maximum grâce à un monochromateur à réseau.

Le détecteur est un photomultiplicateur. Après amplification la lecture est enregistrée.

I - MODE OPERATOIRE

1) La manipulation consiste à évaporer l'échantillon en présence de chaux dans un godet en quartz de 18 ml :

- volume de l'échantillon en ml	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
- H_2O en ml	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
- $Ca(OH)_2$ en ml	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0

L'eau ajoutée est de l'eau distillée dans un appareil en quartz, préalablement désionisée.

La solution de chaux est une solution saturée.

L'évaporation s'effectue sous un épiradiateur à environ 110° C.

2) Après refroidissement on reprend le résidu par 4 ml d'acide sulfurique concentré et on ajoute 0,1 ml d'une solution d'eau oxygénée à 30 v. On place les godets dans une étuve à 200° C pendant 90 minutes. Les matières organiques qui seraient susceptibles de fournir une fluorescence parasite sont ainsi éliminées.

3) Après avoir laissé refroidir 30 minutes on ajoute dans chaque godet 0,2 ml de la solution sulfurique d'hydroxy 2 méthoxy 4 chloro 4' benzophénone à 100 mg/l.

On place dans l'étuve à 80° C pendant 55 minutes.

4) Après refroidissement durant 45 minutes on mesure la fluorescence dans une cuve en quartz à la longueur d'onde de 490 mμ.

.../

III - OBTENTION DES RESULTATS

La manipulation étant très délicate un résultat ne peut pas être obtenu par une mesure isolée.

Etant donné que chaque échantillon devait subir plusieurs traitements :

- deux témoins
- deux courbes d'étalonnage de 20, 40, 60, 80 µg/l
- une courbe échantillon avec 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 ml d'échantillon
- une courbe échantillon + surcharge (20 µg/l)

étaient effectués ensemble dans les mêmes conditions.

Grâce au parallélisme des courbes échantillon et échantillon + surcharge, on vérifie l'absence d'ions gênants.

On détermine la pente moyenne de ces courbes que l'on compare à la pente des courbes d'étalonnage pour déterminer la teneur de l'échantillon en bore.

ex. Pente de la courbe d'étalonnage 0,4 pour 100 µg/l

des courbes échantillons 0,6

la concentration de l'échantillon est donc : $\frac{0,6 \times 100}{0,4} = 150$ µg/l

On a procédé ainsi pour l'analyse des 60 échantillons d'eau.

La sensibilité de la méthode est ainsi de 5 µg/l déterminée à 50 °/₀ près.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

CERN

Le dosage du cérium a été étudié souvent dan les déterminations d'impuretés de métaux.

I - PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION

C'est le seul lanthanide qui possède deux degrés d'oxydation : 3 et 4.

Le potentiel d'oxydo-réduction du couple est =

$$Ce^{4+} - e \longrightarrow Ce^{3+} = 1{,}61 \text{ v}$$

Le premier type de dosage qui est une application directe de cette propriété, ce sont les méthodes électrochimiques.

I - 1) POTENTIOMETRIE

- Soit on oxyde le cérium III (231) par le ferricyanure de potassium,
- Soit on réduit le cérium IV par le sulfate ferreux, ou par l'acide oxalique (232).

I - 2) AMPEROMETRIE

- Par oxydation en milieu pyrophosphorique du Ce III (233).

I - 3) COULOMETRIE

A potentiel constant on réduit le Ce IV (234 - 235 - 236 - 237 - 238)

Bien entendu ces méthodes de dosage ne sont pas suffisamment sensibles pour résoudre nos problèmes.

II - EXTRACTION DU CERIUM PAR UN SOLVANT ORGANIQUE SANS FORMATION DE COMPLEXE

Nous avons recherché des méthodes d'extraction du cérium de façon à procéder à une concentration de l'élément à doser tout en éliminant les autres ions.

.../

II - 1) L'extraction du cérium par le tributylphosphate a été particulièrement étudiée. C'est un mode de purification du métal utilisé qui est limité par la réduction du cérium et son coefficient de distribution d'équilibre (239), le coefficient de distribution du Ce III (phase organique/phase aqueuse) a été déterminé (240), comme étant égal à 0,42, le milieu aqueux étant 15 N en NO_3H et le TBP 100 °/₀ pur. Dans les mêmes conditions le coefficient de distribution du Lanthane est de 0,088, de l'Ytrium est de 220.

Mais G. EREMIN (241) ne semble pas d'accord sur ces données, puisqu'il n'extrait pas le cérium III avec le T B P en milieu NO_3H 10 N mais uniquement le Ce (IV) en présence de bromate de potassium de façon à garder le cérium dans son état tétravalent. En milieu perchlorique, le coefficient de distribution est maximum (d = 284) pour une concentration de 10 °/₀ de T B P dans le benzène et 7,73 M en ClO_4H (242).

De la même manière, les conditions d'extraction du cérium avec le Di (2 - Ethylhexyl) Phosphoric Acid III ont été étudiées en milieu sulfurique (243) et en milieu nitrique (244). Alors Ce IV est préférentiellement extrait et son coefficient d'extraction est le plus grand des lanthanides.

III - SPECTROPHOTOMETRIE

III - 1) SPECTROMETRIE DIRECTE

- l'ION Ce (IV) : est susceptible d'être dosé directement car il est coloré en jaune. L'absorption maximum est à 320 mμ (245), dans l'Ultra Violet. On peut oxyder le cérium par le permanganate (246), par l'oxyde de plomb en milieu sulfurique (247) ;

- L'ION Ce III : absorbe dans l'Ultra Violet : - à 300 mμ, à pH 10,1 - 10,5, la sensibilité est de 100 μg/l, - à 253 mμ dans l'acide sulfurique 1 N. La sensibilité est de 40 mg/l (249).

III - 2) SPECTROMETRIE A L'AIDE D'UN REACTIF

Le tableau 1 (page suivante) indique ces différents réactifs.

Ces méthodes présentent les inconvénients, soit d'être insuffisamment sensibles, soit d'un manque de sélectivité, ce qui entraînerait d'une part une concentration et d'autre part une séparation préalable.

.../

T A B L E A U n° 1

REACTIF EMPLOYE	CONDITIONS OPERATOIRES	LONGUEUR D'ONDE MAXIMUM D'ABSORPTION	LIMITE DE SENSIBILITE	REFERENCE
Acide sulfanilique	pH = 1,7	495 mμ	20 mg/l	250 - 251
Sodium 2,6 dichloro-dihydroxy diméthyl-fuchsome dicarboxylate	pH = 7,5	550 mμ	8 mg/l	252
N - N' - bis β hydroxy-propyl O - phénylene-diane		525 mμ	0,7 mg dans l'échantillon	253
Formaldoxine	pH = 9	340 mμ	200 μg/l	254
Méthylorange	SO_4H_2 60 °/₀		6 μg dans l'échantillon	255
Rouge de méthyle	SO_4H_2 80 °/₀		6 μg dans l'échantillon	255
p - Aminoacetophénone	pH = 1,6	500 mμ	40 μg/l	256
Arsenazo III	pH = 3 - 4	655 mμ	20 μg/l	257 - 258 - 259

.../

III - 3) SPECTROPHOTOMETRIE A L'AIDE D'UN REACTIF SUIVI D'UNE EXTRACTION

Nous avons étudié les possibilités de dosages colorimétriques : formation d'un complexe coloré suivi d'une extraction par un solvant organique (tableau n° 2).

T A B L E A U N° 2

REACTIF	CONDITIONS OPERATOIRES	SOLVANT	LIMITE DE SENSIBILITE	REFERENCE
8 - hydroxyquinoline	9,9 < pH < 10,5	Chloroforme	500 µg/l	260
2-méthyl - 8 quinolinol	9,7 < pH < 10,5	Tétrachlorure de carbone	500 µg/l	261
Thenoyltrifluoroacétone	SO_4H_2 1 N	Xylène	10 µg/l dans l'échantillon	262
Cupferron - Ce III	pH = 4	Chloroforme		263
Cupferron - Ce IV	0,1 M SO_4H_2	Acétate de butyle		264
Cupferron - Ce IV	0,1 M SO_4H_2	Acétate d'Amyle		265
Thenoyltrifluoroacétone + Di - n - butyl n - butylphosphonate	4 < pH < 6	Kérosène		266

.../

Nous ne pensions d'ailleurs pas utiliser les dernières réactions fins de dosage colorimétrique, mais pour appliquer le principe du dosage substochiométrique par dilution isotopique.

IV - DILUTION ISOTOPIQUE (266 - 267)

a) Principe

L'analyse par dilution isotopique consiste à introduire dans l'échantillon une quantité connue de radioisotope de l'élément à étudier, d'extraire sous forme de complexe et substoechiométriquement l'élément de cet isotope, qui a les mêmes propriétés chimiques et de mesurer l'activité de l'extrait. La comparaison des activités d'une solution contenant le radioisotope seul et d'une solution contenant l'élément et son radioisotope permet de déterminer la concentration de l'élément à doser.

Pour l'analyse du Ce, nous avions la possibilité de travailler avec du Ce 144 émetteur β.

Nous savons que l'activité spécifique S d'un radioélément est l'activité en coups par unité de masse :

$$S = \frac{\text{activité en coups/minute}}{\text{masse}}$$

S = Activité spécifique
A = Activité
m (y) = masse du radioélément
m (x + y) = masse (élément + du radioélément correspondant)

$$S = \frac{A}{m}$$

$$S\,(y) = \frac{A\,(y)}{m\ y} \qquad S\,(x+y) = \frac{A\,(x+y)}{m\,(x+y)}$$

$$1°\ - \ \frac{S\ y}{S\,(x+y)} = \frac{A\ y}{m\,(y)} \times \frac{m\,(x+y)}{A\,(x+y)}$$

Les activités A (y) et A (x + y) sont égales puisque la quantité de radioélément est la même, donc :

$$\frac{S\ y}{S\,(x+y)} = \frac{m\,(x+y)}{m\,(y)} \qquad (I)$$

.../

2° - Comme on travaille en substochiométrie $m(y) = m(x + y)$ puisque la quantité de complexe formé = quantité de complexant introduite.

On peut donc simplifier par $m(y)$ et $m(x + y)$

$$\frac{S\,y}{S\,(x + y)} = \frac{A'(y)}{A'(x + y)} \qquad (II)$$

D'où en rapprochant (I) et (II) : $\dfrac{A'(y)}{A'(x + y)} = \dfrac{m(x + y)}{m(y)}$

Nous avons essayé de mettre la dilution isotopique en oeuvre avec :

- le cupferron
- la thenoyltrifluoroacétone sans et avec Di n - butyl n butyl phosphonate
- la 2 - méthyl 8 quinolynol.

On ajoutait à l'échantillon une quantité de Ce 144 équivalente à celle de Cérium non marquée.

Avec une quantité substochiométrique de réactif, on complexait le cérium aussi bien radioactif que non radioactif. Après extraction par le solvant organique, on évaporait dans une capsule afin de procéder à un comptage β.

Malheureusement les constantes de complexations du Cérium ne sont pas suffisamment élevées et le pourcentage de complexe formé n'était pas suffisamment important pour obtenir une méthode de microdosage du cérium. Nous avons dû abandonner cette méthode après de nombreux essais infructueux.

Il faut cependant retenir que cette méthode de dosage substochiométrique par dilution isotopique qui n'a pû être mise en application pour le cérium est appliquable pour d'autres ions et présente des critères de sélectivité et de sensibilité.

.../

V - FLUORIMETRIE

Comme nous l'avons déjà vu pour le dosage du bore, le principe de dosage fluorimétrique est extrêmement intéressant à cause de la sensibilité généralement obtenue et de la sélectivité de la méthode.

Après avoir échoué dans nos essais de dosage, soit par colorimétrie, soit par dilution isotopique, nous avons étudié les possibilités de dosage fluorimétrique du cérium.

D'après W.A. ARMSTRONG (269) le cérium a son degré d'oxydation III présente une fluorescence qui permet un dosage quantitatif du cérium III.

La fluorescence du cérium III dépend de l'acidité du milieu et de l'acide employé . En milieu nitrique la fluorescence est annulée, alors qu'elle est maximum en milieu sulfurique.

D'après G.F. KIRKBRIGHT et ses collaborateurs (271) le spectre d'excitation du cérium présente 2 pics à 260 nm et 295 nm, tandis que le spectre d'émission de fluorescence a un maximum à 350 nm.

La sélectivité de la méthode a été vérifiée (272).

Lanthane, Yttrium, Europium	n'interfèrent pas.	
Praseodyme, Neodyme, Samarium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Ytterbium	n'interfèrent pas pour des concentrations égales à	0,6 g/l
Lutecium et Terbium, Hafmium	" " " " " " à	0,1 g/l
Thulium, Scandium	" " " " " " à	50 mg/l
Cobalt, Manganèse, Calcium, Magnésium	" " " " " " à	1 g/l
Nickel, Plomb	" " " " " " à	100 mg/l

.../

Cobalt Fer (III) Chrome	} n'interfèrent pas pour des concentrations égales à							10 mg/l
Vanadium	n'interfèrent pas	"	"	"	"	à		2 mg/l
Hafnium	"	"	"	"	"	"	à	50 mg/l

Nous avons donc essayé de mettre en oeuvre cette méthode simple puisqu'elle est très sélective vis-à-vis d'une part des autres lanthanides, d'autre part des ions susceptibles de se rencontrer dans une eau. Nous n'avons pas jugé opportun de former un complexe fluorescent, comme le préconise CAHN. TI HUU avec la 4 - 2,4 - Dihydroxyphenyl) azo - 3 - hydroxy 1 naphtalène sulfonic acid -(produit chimique n'existant pas sur le marché occidental) (273) puisque nous avons obtenu une sensibilité et une sélectivité satisfaisantes.

VI - MODE OPERATOIRE

Le Cérium III produit une fluorescence en milieu sulfurique.

Dans des fioles de 50 ml on ajoute 1, 2, 3, 4, 5 µg de Cérium III et 1 ml d'acide sulfurique 0,7 N, on obtient une courbe d'étalonnage de 20 à 100 µg/l (courbe 1).

On filtre l'eau sur un verre fritté de façon à éliminer les interférences en fluorescence dues aux matières en suspension.

Dans six fioles de 50 ml on place 25 ml d'eau à analyser additionnée chacune de 1 ml de SO_4H_2 0,7 N et respectivement de 0, 1, 2, 3, 4, 5 µg de Ce III.

On mesure la fluorescence avec une lampe à hydrogène et à la longueur d'onde de 348 mµ (les courbes 2 et 3 représentent les spectres d'excitation et de réémission d'une solution étalon de cérium. Les courbes 4 et 5 représentent les spectres d'excitation et de réémission de l'eau de Couquèques).

VII - RESULTATS

Grâce à la courbe de mesure obtenue (courbe 1) qui est en général parallèle à la courbe d'étalonnage, on en déduit la concentration de l'échantillon.

Les valeurs obtenues indiquent la concentration des eaux en Ce III, mais étant donné que le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Ce^{4+} - e \longrightarrow Ce^{3+}$:

est $E = 1,61$ v.

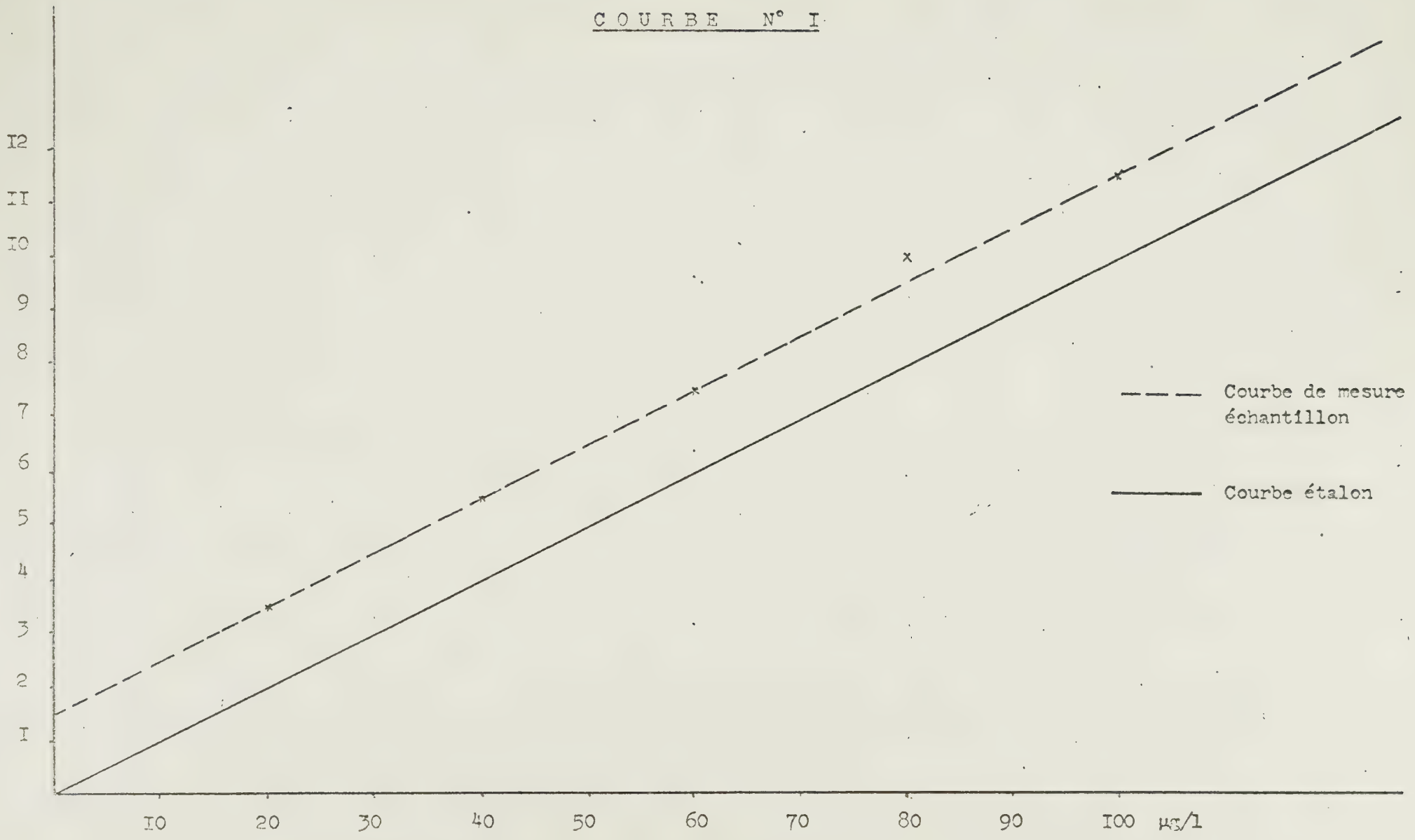
Aucune eau n'a un potentiel d'oxydation suffisamment important pour contenir du cérium sous la forme de Ce IV.

La limite de sensibilité de la méthode est donc de 2 µg/l déterminé à 50 °/₀ près.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau I.

CERIUM

COURBE N° I

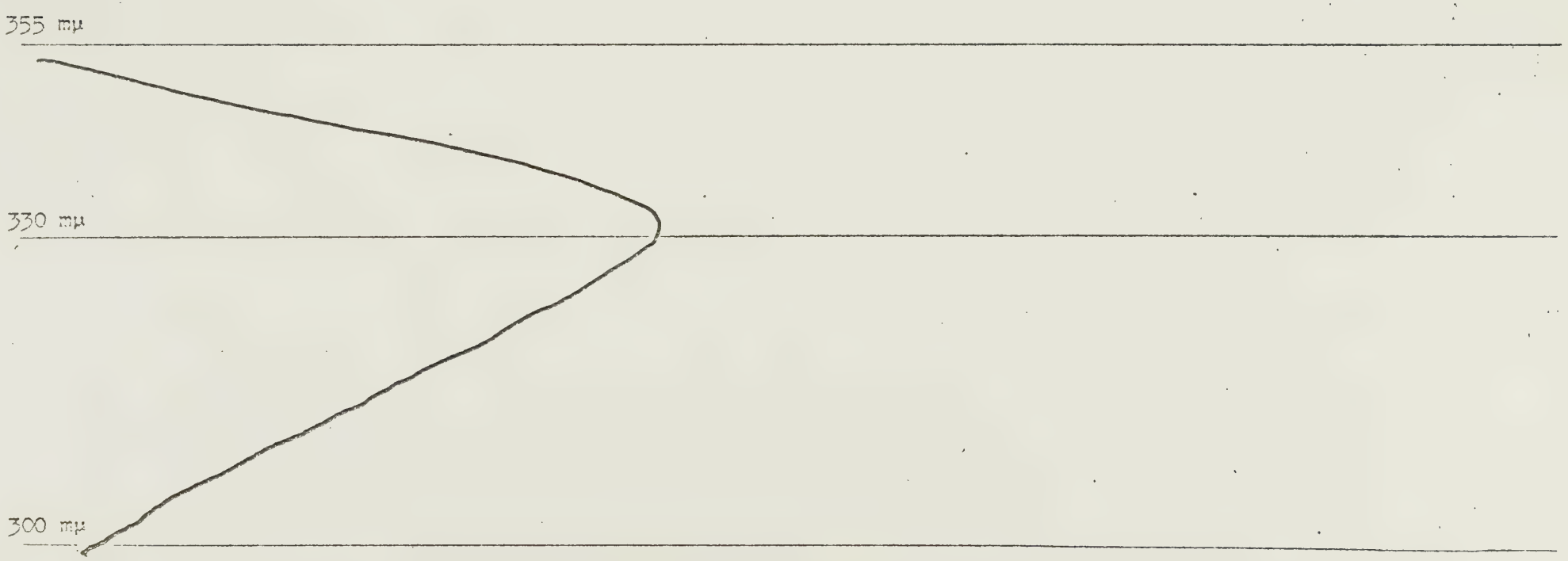


C E R I U M

C O U R B E N° 2

SPECTRE DE FLUORESCENCE (ETALON)

$\lambda E = 260$ mμ

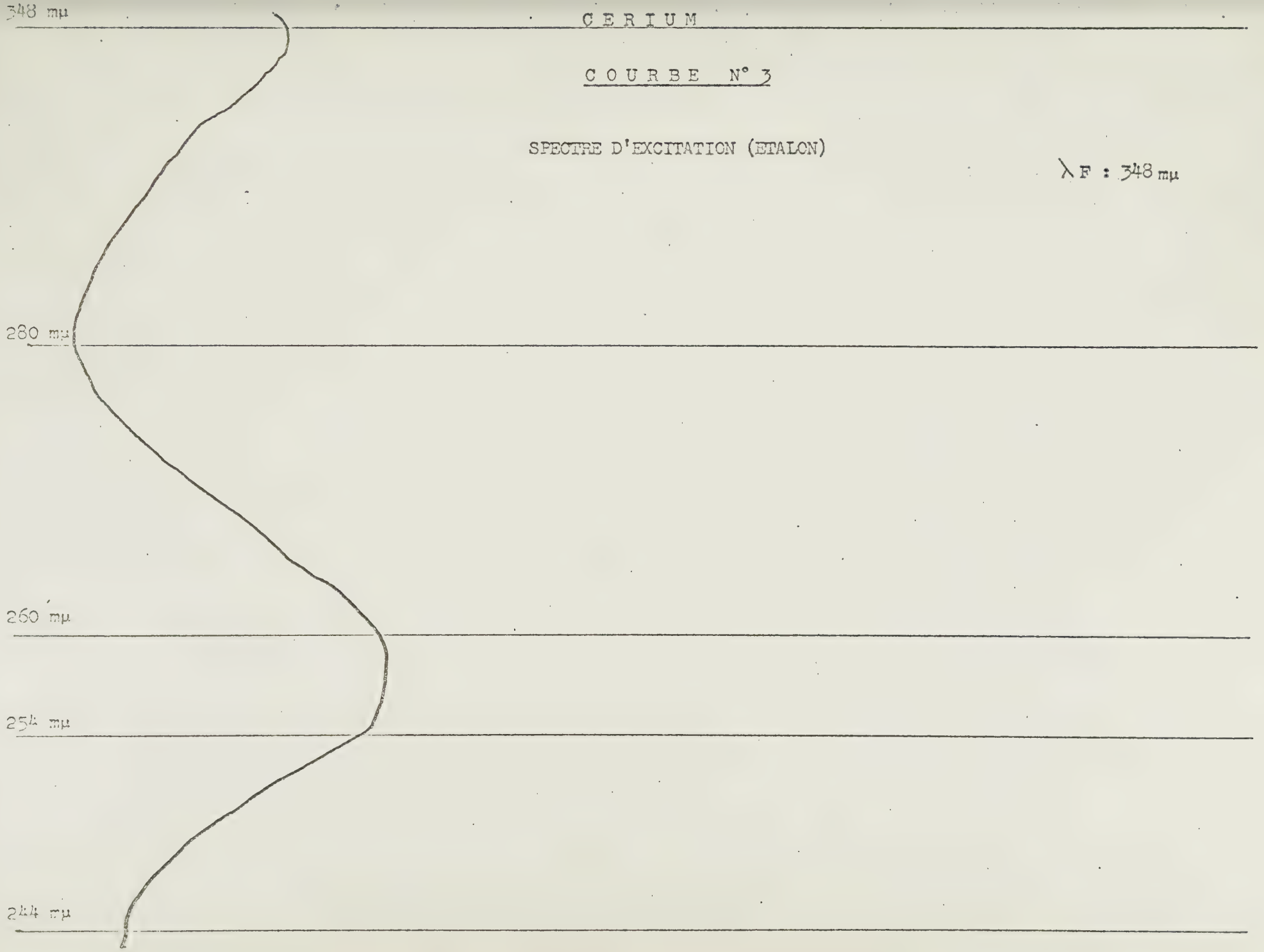


CERIUM

COURBE N° 3

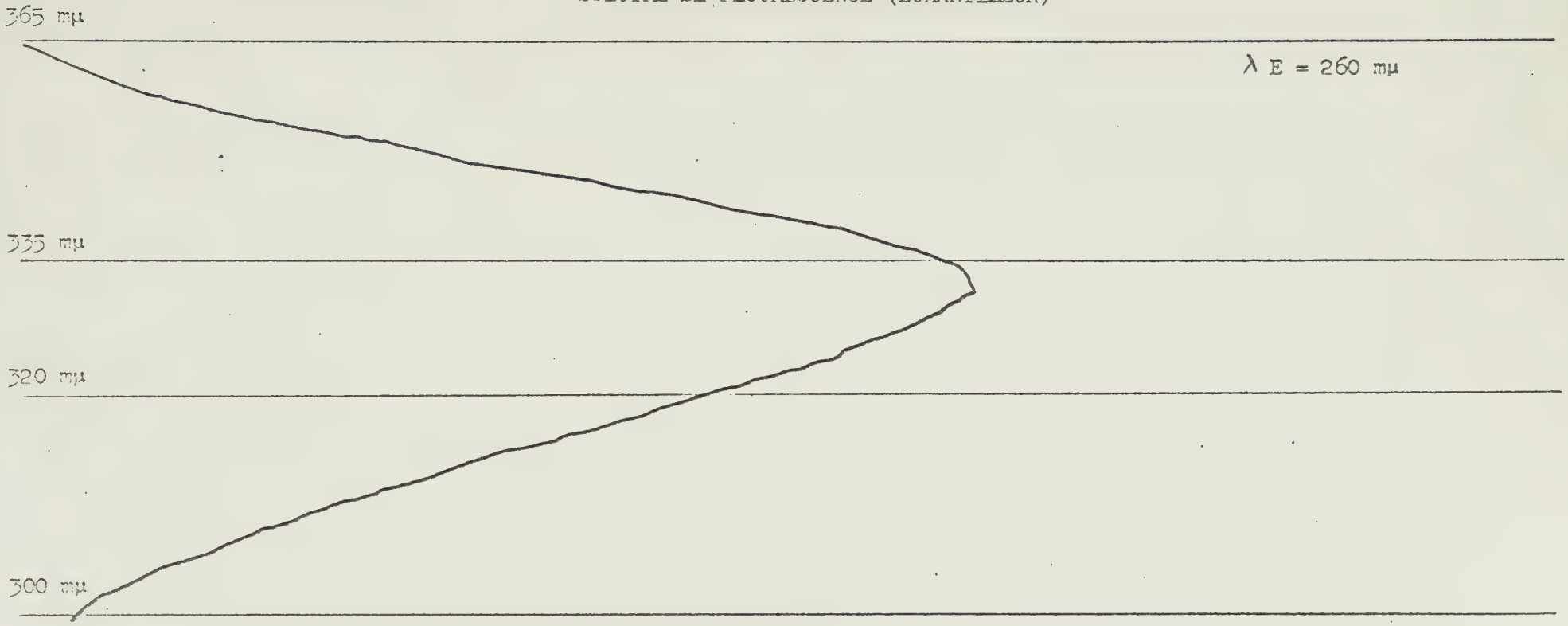
SPECTRE D'EXCITATION (ETALON)

λF : 348 mμ



C O U R B E N° 4

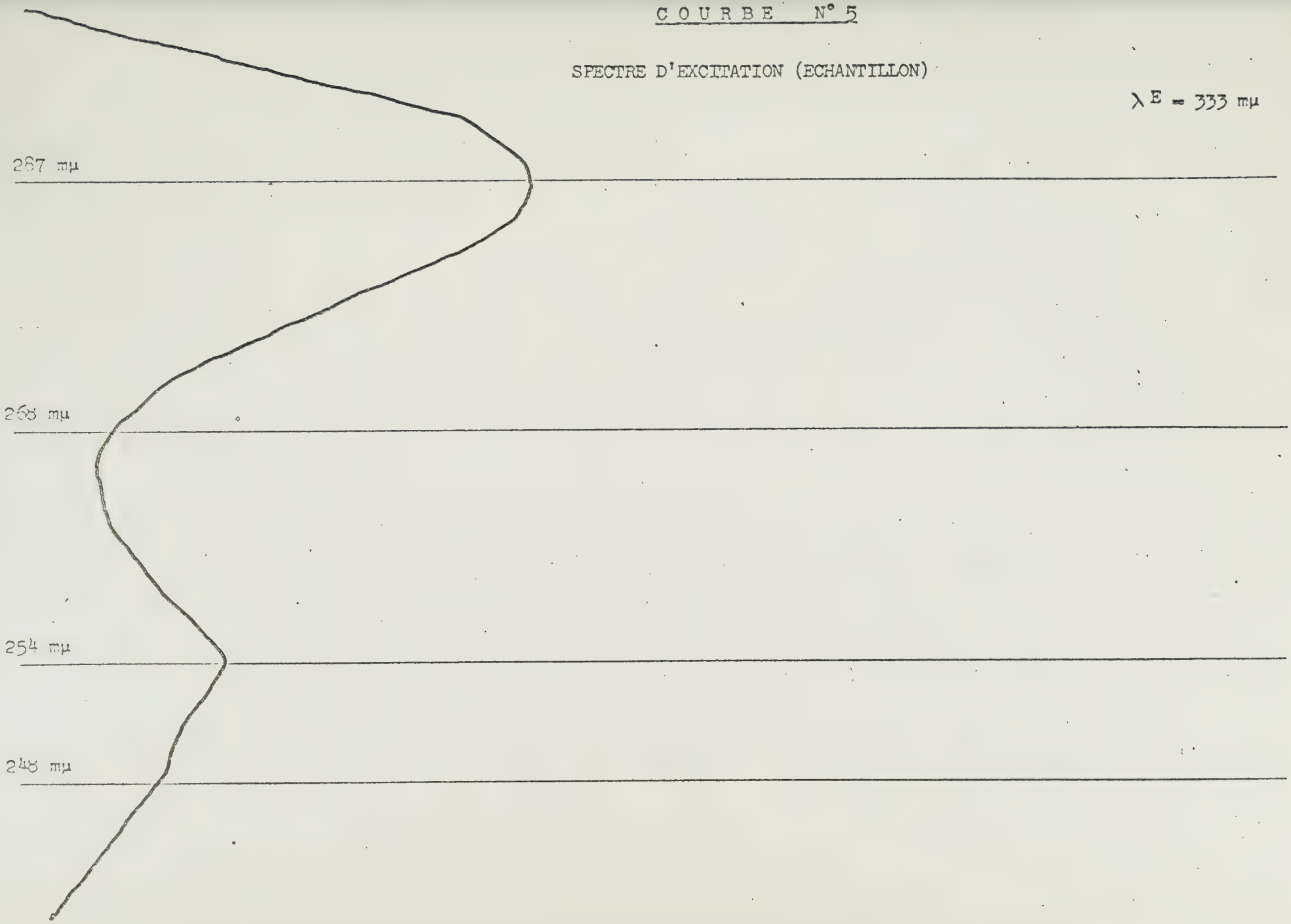
SPECTRE DE FLUORESCENCE (ECHANTILLON)



COURBE N° 5

SPECTRE D'EXCITATION (ECHANTILLON)

λE = 333 mμ



P A R T I E II

RESULTATS ET EXPLOITATION

RESUME DES

CARACTÉRISTIQUES

GÉOLOGIQUES

GENERALES DU BASSIN D'AQUITAINE

Les forages étudiés se situent dans le Bassin Nord Aquitain entre l'anticlinal de Jonzac au Nord et la ride de Villagrains Landiras au Sud. Cependant, au Sud de cette ride cinq forages ont été étudiés, qui puisent dans les assises miocènes.

Dans tout le Bassin d'Aquitaine les forages exploitent trois des principaux niveaux poreux :

- Les calcaires du Crétacé Supérieur qui sont souvent recouverts de niveaux sableux associés à des argiles rouges ; cette couverture continentale est désignée sous le terme d'Infra Eocène.

- Les Sables Inférieurs du Bordelais qui correspondent à la base de l'Eocène Moyen et au sommet de l'Eocène Inférieur.

- Les calcaires Oligocènes plus connus sous le nom de calcaires à Astéries.

Ces formations sont brièvement présentées ci-dessous, pour chacune d'elles nous nous sommes attachés à définir les caractéristiques des phases argileuses, ceci en raison de l'importance particulière que présentent ces dernières sur la distribution des éléments traces.

I - CRETACE

On a à faire à des calcaires parfois légèrement marneux déposés en milieu marin franc qui constituent la bordure Nord du Bassin limitée par l'anticlinal de Jonzac (277 - 278).

Vers le Sud ces assises disparaissent sous les formations tertiaires et dans le synclinal de Bordeaux se situe une profondeur pouvant atteindre 550 m (Forage de Pessac n° 1).

Les assises Crétacées réapparaissent à l'affleurement dans la région de Villagrain-Landiras, où elles constituent le coeur de l'anticlinal limitant au Sud le Bassin Nord Aquitain.

Localement ces zones peuvent être karstifiées ou érodées.

La phase argileuse de ces calcaires est toujours essentiellement montmorillonitique (279).

Dans la majorité des cas, les formations crétacées atteintes par les forages appartiennent au Maëstrichtien. Cependant, trois forages sont allés rechercher les niveaux gréseux du Cénomanien, il s'agit de Pauillac 2, Soulac, Le Verdon.

II - EOCENE

En Aquitaine, l'Eocène débute par des alternances de couches calcaires sableuses et argileuses dont l'attribution stratigraphique exacte a été maintes fois discutée, ce sont les couches désignées selon les auteurs par les termes de Paléocène ou d'Infra-Eocène.

.../

Ces formations correspondent souvent à des faciès continentaux : produits d'altération du Crétacé ou faciès lacustres. Ces assises présentent des caractères de transition entre le Crétacé et l'Eocène proprement dit. Ainsi, les passées argileuses sont essentiellement kaoliniques, ce qui annoncent les cortèges de l'Eocène Inférieur s. str., alors que les passées calcaires présentent des phases argileuses très riches en montmorillonite, qui, nous l'avons vu, caractérisent les assises crétacées. La transgression de l'Eocène Inférieur se marque localement (Pessac) par un calcaire gréseux à Millioles passant rapidement à des marnes parfois légèrement dolomitiques et contenant de très importantes quantités de tests de Nummulites qui, dans certains épisodes, peuvent même constituer la quasi totalité du sédiment.

Ces couches offrent des phases argileuses montmorillonitiques.

Les phases argileuses montmorillonitiques s'enrichissent très rapidement en kaolinite qui devient le minéral essentiel dans l'Eocène Inférieur.

Le passage à l'Eocène Moyen se fait par l'intermédiaire de puissantes assises sableuses, quartzeuses : "les Sables Inférieurs" particulièrement développées dans le Bordelais (280) qui constituent l'aquifère le plus important du Bassin Nord Aquitain. Ces sables correspondent à un delta produit par l'épandage des matériaux altérés du Massif Central dans le synclinal de Bordeaux (28I).

Compte tenu des conditions locales, l'interférence du domaine continental et du domaine marin se marque par toute une gamme de faciès que pour la commodité de l'exposé nous classerons en trois types :

- continental
- mixte (282)
- marin.

Sur les assises sableuses l'Eocène Moyen se caractérise par une formation très épaisse de calcaire déposée en milieu marin : "des calcaires de Blaye" constituée par une alternance de calcaire grossier à Millioles et de calcaire gréseux (283).

Du point de vue des phases argileuses, la kaolinite reste comme à l'Eocène Inférieur le minéral dominant. Toutefois, au fur et à mesure où l'on s'élève dans la série, on constate que l'abondance de l'illite tend à augmenter d'où une légère diminution corrélative des teneurs en kaolinite. Vers la fin de l'Eocène Moyen on observe l'apparition de faibles proportions de chlorite (279).

Avec l'Eocène Supérieur on constate une diminution de la sédimentation calcaire ; les dépôts sont constitués de marnes, d'argiles ou de sables qui traduisent une certaine reprise de l'érosion durant cette période. Les faciès sableux sont particulièrement développés à l'Est (Coutras - St Foy la Grande) alors que vers l'Ouest les faciès sont plus marins et la fréquence de la dolomite traduit souvent des tendances lagunaires. La reprise de l'érosion se traduit par un renouvellement des phases argileuses qui se caractérisent par un mélange de montmorillonite, illite, kaolinite et chlorite.

.../

III - OLIGOCENE

On constate dans le Nord de l'Aquitaine une continuité assez nette de sédimentation de l'Eocène Supérieur jusqu'à la fin de l'Oligocène inférieur.

Au début de cette période sont attribuées des formations argileuses, marneuses et parfois sableuses qui prolongent les conditions de sédimentation lagunaire et lacustre de la fin de l'Eocène Supérieur dans le Bordelais.

La transgression de la mer Oligocène se manifeste dans tout le Nord de l'Aquitaine par la mise en place de calcaire à caractères souvent récifaux généralement connus sous le nom de "calcaire à astéries".

La puissance de cette formation varie de 20 à une centaine de mètres au maximum. Ces calcaires présentent une très grande variété de faciès. Ils sont localement très poreux, ce qui leur confère de bonnes qualités aquifères qui sont parfois accentuées par la karstification de cette formation.

Les phases argileuses rappellent dans l'ensemble celles de l'Eocène Supérieur, toutefois on observe une plus grande abondance de l'illite dans l'Oligocène Inférieur et une légère prépondérance de la montmorillonite dans l'Oligocène Supérieur.

Dans la région des forages étudiés : zone de Buch, l'Oligocène Inférieur est représenté par des faciès marins caractéristiques d'un milieu peu profond, avec même parfois des influences continentales qui se remarquent dans le sédiment par l'apparition de terrigène grossier, d'une faune indicatrice d'un milieu saumâtre.

L'Oligocène Supérieur est représenté par des calcaires spathiques. Les bryozoaires et les algues dominent du point de vue de la faune (285).

IV - MIOCENE

La transgression miocène n'a correspondu qu'à de timides avancées de la mer dans le Bassin Nord Aquitain. Par contre, au Sud de la ride de Villagrain-Ladiras, des dépôts Miocènes revêtent une certaine puissance. Il s'agit de dépôt néritiques, gréseux ou calcaires, alternant avec des formations continentales sablo-argileuses, plus abondantes à l'Est (284).

Vers l'Ouest se développent au contraire des faciès plus argileux et d'origine marine plus franche.

Cette opposition de faciès se traduit au niveau des phases argileuses : on note une prépondérance dans la montmorillonite, dans les faciès littoraux et continentaux de l'Est, alors que l'illite est très nettement dominante dans les faciès marins occidentaux.

V - RECHERCHES PARALLELES A L'ETUDE DES ELEMENTS TRACES

L'un des buts principaux du contrat d'action concertée de la D.G.R.S.T. sur la méthodologie de l'étude du bilan des nappes par la datation des eaux profondes, consistant notamment en une mesure précise de l'âge de ces eaux des nappes d'Aquitaine.

L'ensemble des mesures réalisées par le Laboratoire de Radiogéologie et de Mécanique des Roches sous la direction du Professeur LEVEQUE a fourni des notions nouvelles, notamment sur les phénomènes de drainance. Il en sera question dans ce qui suit, lors de l'examen des résultats (303).

ETUDE DES

RÉSULTATS

QUANTITATIF

I - ESSAIS DE DETERMINATIONS DES CIRCUITS DE TRANSFERT DES NAPPES

Le tableau ci-dessous indique les concentrations moyennes de tous les ions sur tous les forages, ainsi que les écarts moyens :

	F µg/l	Cl mg/l	Br µg/l	I µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	B µg/l	Ca µg/l
Moyenne	833	50.4	303	23.I	0.40	0.0I5	5I	5.4	38.9	I2.2	I05	80
Ecart type	2I5	20.6	252	II	0.06	0.003	I3	I.3	I0	3	27	20

1 - EAUX DU CRETACE

a) - Si l'on compare ces moyennes avec celles obtenues uniquement avec les eaux du Crétacé, on remarque que ces dernières ont des concentrations en fluor, iode, sodium et bore plus importantes.

FORAGE	F µg/l	I µg/l	Na mg/l	B µg/l	CREPINAGE
BASSENS PIERREFITTE	2 II0	59	90	I95	295 - 467
BERGERAC	725	I.4	I4	I4	aux environs de 90 m
BLANQUEFORT	2 600	25	80	I45	366 - 430
GRAVE D'AMBARES	2 640	I43	78	I40	429 - 465
LUDON	2 I80	4I	76	I70	400 - 436
PESSAC N° I	3 200	II	I05	77	570 - 596
PAUILLAC 2	4 220	3I8	496	650	89I - 964
SOULAC	3 900	48	200	320	702 - 728
VERDON	2 200	67	200	260	600 - 635
Moyenne	2 64I	79.4	I48	2I9	
Ecart type	680	63	93	I20	

.../

b) - Hypothèse

Les eaux de teneurs fortes en fluor, iode, sodium et bore par rapport à la moyenne générale et en tenant compte des écarts moyens calculés, sont des eaux en provenance du Crétacé Supérieur.

Il en serait ainsi de :

FORAGE	F µg/l	I µg/l	Na mg/l	B µg/l	ETAGE EXPLOITE	CREPINAGE	TOIT DU CRETACE en m
BASSENS BARANQUINE	2 I40	46	I28	500	E.I.	2I9 - 274	4I5
BASSENS EVERITUBE	I 850	39	94	270	E.M.	232 - 259	4I5
BORDEAUX BRUGES	I 800	48	I38	4I0	E.M.	I40 - 220	460
BORDEQUX HAMELIN	2 320	48	I20	400	E.I.	(228 (250 (240 (278	430
CERONS	I 730	22	43	200	Infra Eocène	306 - 3I8	333
MARGAUX CHATEAU	I 250	26.5	7I	220	E.M.	90	250
MARGAUX MUNICIPALITE	I 940	58		540	E.M.	I48 - I68	250

Tous les échantillons soumis à la datation par le Carbone 14 *1 montrent un âge *2 assez élevé, compris entre 32 000 et > 42 000 ans, ce qui confirmerait assez bien ces résultats.

c) - Discussion

- Forages BASSENS

Le toit du Crétacé à Bassens est à 4I5 m, mais dans cette région le débit de pompage est très important : - 250 m3/heure à Baranquine,
- 115 m3/heure à Everitube.

La nappe du Crétacé serait donc pompée dans ce forage.

Dans le cadre de l'exploitation industrielle de cette région, cette conclusion pourrait avoir des conséquences importantes. En effet, la nappe de l'Eocène étant localement en dépression par rapport à celle du Crétacé, les pompages exploitent cette dernière.

Bien entendu les phénomènes de drainance participent activement à ce transfert des nappes du Crétacé Supérieur.

* 1 Sauf Bassens Pierrefitte, Bergerac, Blanquefort et la Grave d'Ambarès
* 2 Ages bruts non corrigés par le δ^{13} C.

.../

- Forages de BORDEAUX HAMELIN - BORDEAUX BRUGES

Le toit du Crétacé rencontré par ces deux forages est respectivement à 430 et 460 m et les débits de pompage sont de 170 m3/heure et 250 m3/heure. On peut émettre la même hypothèse que dans les cas précédents.

- Forage de CERONS

Le tableau montre que le toit du Crétacé à Cérons est à 15 m de la base de la crépine. Il existerait un phénomène de drainance de bas en haut.

- Forage de MARGAUX

Le toit du Crétacé est à 250 mètres. Un effet de drainance de bas en haut pourrait être expliqué par un accident tectonique de direction armoricaine. *

d) - Par analyse des concentrations en F, I, Na et B on montre que certains forages qui sont supposés exploiter les nappes du Crétacé Supérieur, d'après la position de la crépine, pompent en réalité dans des nappes supérieures.

Il en est ainsi des forages de Castelnau du Médoc et de Facture Cellulose du Pin :

	F	I	Na	B	ETAGE	CREPINAGE	TOIT CRETACE
CASTELNAU DU MEDOC	79	II.9	20	45	E.I. Crétacé	(2I0 (245 (230 (260	250
CELLULOSE DU PIN	90	5.2	32	36	Oligo. Crétacé	I50 - 262	I80

Dans ces deux forages, bien que la crépine soit située dans le Crétacé, les pompages exploitent les nappes supérieures.

Il ne s'agit donc pas d'un effet de drainance, mais d'une utilisation partielle de l'installation du crépinage.

* Renseignement oral de M.R. PRUD'HOMME.

.../

2 - EAUX DE L'OLIGOCENE

a) - Le tableau ci-dessous indique les concentrations en F, Na et B des eaux qui proviennent en principe de l'Oligocène :

FORAGES	F µg/l	Na mg/l	B µg/l	CREPINAGE
ANDERNOS	I25	2I	I5	240 - 330
BARP N° 2	50	I0	I0	I33 - 203
CELLULOSE DU PIN	90	32	36	I55 - 262
PESSAC N° 2	35	2I		3I - 40
SALLES	605	I5	33	I06 - I40
Moyenne	I8I	I9.8	I8.8	

b) - Hypothèse

Les eaux ayant une faible teneur en F, Na et B pourraient provenir de l'Oligocène.

Répondraient à critères les eaux des nappes suivantes :

	F µg/l	Na mg/l	B µg/l	ETAGE EXPLOITE	CREPINAGE	LIMITE APPROXIMATIVE DU TOIT DE L'EOCENE	PUISSANCE DE L'OLIGOCENE
ARES	89	36	49	E.M.	420 - 468	360 m	96 m
CABANAC	I3	I5	I5	E.I.	82 - 92	82 m	60 m * 1
CARCANS	< 5	30	30	E.M.	I39 - 237	I20 m	34 m
St ANDRE DE CUBZAC	< 5	I4	29	E.M.	240 - 258	I03 m	30 m

Cette liste montre que seuls les forages de Cabanac et de Carcans pourraient satisfaire à cette hypothèse, par contre les autres exemples semblent caractérisés par une distance trop importante entre la tête de la crépine et le toit de l'Eocène.

Toutefois, les eaux des nappes des forages d'Andernos, d'Arcachon et d'Arès, situés dans des séries profondes, de caractère subsident, ont un âge faussé par cette profondeur.

Les eaux de Cabanac et de St André de Cubzac ont un âge brut compris entre 6 000 et 10 900 ans (sans correction du δ^{13} C).

.../

* 1 - Il est à remarquer qu'à partir de 101 am, les séries Eocènes sont constituées de marnes grises imperméables jusqu'à 153 m, fin du forage.

3 - ESSAIS DE COMPARAISON

Plusieurs procédés de comparaison des caractéristiques chimiques des eaux entre elles existaient depuis longtemps ; parmi ceux-ci les diagrammes triangulaires (SO_4 - Mg, CO_3H - Ca, Cl - Na), les diagrammes de R. FREY, les diagrammes de Tickel, enfin les diagrammes logarithmiques, les plus utilisés en France actuellement, (30I - 302).

Toutefois, il nous a paru intéressant de tenter des comparaisons à l'aide d'un programme de regroupement (*).

a) - Les eaux dont la composition dénote une anomalie par rapport aux autres prélèvements : il s'agit de :

- Couquèques : caractérisé par sa forte teneur en cérium (2 750 µg/l)
- St Christoly du Médoc : caractérisé par ses fortes teneurs en chlore (524mg/
  en brome (2500µg/

Pour ce forage, une explication de ses teneurs peut être recherchée dans la proximité des eaux saumâtres de la Gironde et le taux de pompage élevé (*).

- Pauillac 2 : caractérisé par ses fortes teneurs en fluor (4 220 µg/l)
  en chlore (530 mg/l)
  en iode (2250 µg/l).

Pour ce forage il semblerait que l'on soit en présence d'une eau de gisement diluée.

b) - Les eaux dont la composition est peu différente :

	F µg/l	Cl µg/l	Br µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Ce µg/l	B µg/l	ETAGE DE LA CREPINE	CREPINAC
ARCACHON	I70	29.7	280	7.5	0.3	0.0I5	27	4.I	22	8	40	I9	E.M.	378-478
CELLULOSE DU PIN	90	45.9	I60	5.2	0.7	0.0I	32	3.4	28	8	40	36	Oligocène +	I55-252

A cause de ses concentrations faibles en F, Na et B le profil de l'eau d'Arcachon se rapproche du profil d'une eau de l'Oligocène, et dans le cas de Facture, n'a aucune relation avec la nappe du Crétacé que l'on rencontre au Nord du Bassin d'Aquitaine.

Il est à noter que ces deux forages ont des eaux d'âge brut analogue (35 à 36 000 ans).

* Les ions $SO_4^=$, $CO_3^=$, CO_3H^- n'ont pas été dosés. L'établissement des diagrammes logarithmiques classiques (type Berkaloff - Schoeller) n'est donc pas possible ici.

.../

BERGERAC	725	I6.3	< 20	I.4	0.3	<0.0I	I4	3.2	40	I3	22	I4	C	Aux environs de 90 m
St FOY LA GRANDE	805	24.4	II0	I5	0.5	<0.0I	20	3.2	4I	I4	I0	66	E.M.	286 - 327

Les concentrations en F, I et B de l'eau du forage de Bergerac ne sont pas caractéristiques d'une eau Crétacée * . Il est intéressant de noter que le profil est relativement parallèle à celui de l'eau du forage de St Foy la Grande qui géographiquement n'est pas éloigné, mais dont la crépine est située dans l'Eocène Moyen. Il serait possible que le forage de Bergerac exploite l'eau de l'Eocène.

PAUILLAC III	I60	I5.3	< 80	I.5	0.2	<0.0I	I0	3.3	26	7	70	35	E.M.	I36) - (254 206) - (28I
PAUILLAC IV	I40	I6	< 40	6.5	0.I	<0.0I	II	3.3	27	7	24	48	E.M.	I26 - 282

Ces deux forages sont très proches, c'est donc la même nappe qui intervient. L'âge brut des eaux est analogue de l'ordre de 7 800 à 8400 ans.

CABANAC	I3	27.2	I6	6.6	0.3	<0.0I	I5	2.4	50	4	20	I5	E.I.	96....I53
BARP 2	50	I7.5	30	I.6	0.5	0.0I	I0	2.6	48	3.4	70	I0	Oligocène	I33 - 203

A cause de ses concentrations faibles en F et B, l'eau du forage de Cabanac pourrait être une eau de l'Oligocène? Nous n'avons, toutefois, aucun argument stratigraphique pour appuyer cette hypothèse. Seule la présence de la ride anticlinale pourrait laisser supposer des relais possibles.

LANDERROUETT	765	2I	80	8.8	0.2	0.03	20	5.3	45	I8	< 2	86	E.M. et E.I.	20I...300
SAUVETERRE DE GUYENNE	865	I6.5	60	9.6	0.3	0.03	3I	5.2	45	20	I0	9I	E.M.	234 - 279

Géographiquement ces deux forages sont également proches. Les deux profils sont parallèles. On peut en déduire que l'eau du forage de Landerrouett provient uniquement de l'Eocène Moyen. Les âges bruts sont très élevés : 38 000 à > 42 000 ans.

* Du moins, des faciès connus sous l'agglomération bordelaise et à l'Ouest de Bordeaux.

.../

	F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	Ce	B		
	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l		
AMBES CAIDEX	I90	I9.7	< 40	7.5	0.2	0.0I	I6	4.4	34	I2	30	70	E.M. et E.I.	2II - 2[illegible]
AMBES CARBON BLACK	255	I8.6	< 20	8	0.2	<0.0I	I5	4.2	36	I3	35	8I	E.M.	2I4 - 247
AMBES ESSO	290	I9.4	90	7.5	0.3	<0.0I	I5	4.3	35	I2	22	70	E.I.	

Les trois profils des eaux de ces forages sont parallèles, ils pompent de l'eau d'une même nappe.

AMBES E.D.F	460	I7.5	I00	7.8	0.3	<0.0I	I5	3.5	39	I3	32	57	E.M.	I95 - 243
ST ESTEPHE	325	25.3	20	2.8	0.2	<0.0I	I9	3.9	38	I2	20	6I	E.M.	I22 - I55

Même conclusion pour ces deux forages, avec, toutefois, un décalage pour Br.

AMBES COMMUNAL	30	36.6	< 20	6.7	0.5	0.0I	I5	4.5	28	7	80	5I	E.M.	204 - 246
St ANDRE DE CUBZAC	< 5	I7.5	35	4.2	0.3	0.06	I4	4.3	24	5	40	29	E.M.	240 - 258

La même nappe serait également pompée à ces deux forages peu éloignés géographiquement.

L'âge brut de tous ces forages est très voisin : 6 000 (St André de Cubzac) à 14 400 (St Estèphe).

Des trois dernières comparaisons, il ressort que dans la zone d'Ambès la nappe de l'Eocène Moyen montre trois variantes, du moins pour F, Br, Ce et B.

GOUALADE	65	I3.2	< 20	2.7	I.2	<0.0I	I0	I.5	56	3.5	60	30	Miocène	27 - 34
LERM ET MUSSET	65	I0.7	< 20	3.I	0.4	<0.0I	7	I.3	47	3.6	45	I7	Miocène	34 - 5[illegible]

Ces deux forages étant assez proches, il est logique de supposer que c'est la même nappe qui intervient. Toutefois leur âge brut est différent (5 000 à I5 000 ans).

COEFFÖCÖENT

DE

CORRÉLATÖON

Afin d'exploiter dans toute la mesure du possible l'ensemble des résultats, il a paru intéressant de rechercher les corrélations existant entre ces différents paramètres dans chaque étage.

I - BREF RAPPEL DES BASES DU CALCUL DES CORRELATIONS (301 - 302)

1 - Soient deux variables x et y.

Si ces deux valeurs dépendent l'une de l'autre, de sorte qu'à chaque valeur de l'une correspondent une ou plusieurs valeurs déterminées de l'autre, il existe alors entre elles une dépendance fonctionnelle.

Cette dépendance s'exprime par les équations :

$y = f(x)$ ou $x = g(y)$

Mais dans certains cas, les valeurs x et y peuvent être des variables de probabilité entre lesquelles existe une certaine dépendance ; dans ce cas on appelle la dépendance entre les variables x et y une corrélation.

Dans le cas d'une corrélation linéaire le coefficient de corrélation est défini par :

$$r = \frac{M\left[(x - M(x))\,(y - M(y))\right]}{\sigma(x)\ \sigma(y)}$$

M est la valeur moyenne

σ est l'écart type.

Si x et y sont totalement indépendants :

$r = 0$

.../

S'il existe une relation fonctionnelle de la forme $y = ax + b$ entre les grandeurs x et y, le coefficient de corrélation est rigoureusement égal à ± 1

2 - Probabilité de signification

Le coefficient de corrélation n'est "humainement certain" que si la probabilité de signification est :

$$\geq 99\ \%$$

Le coefficient de corrélation n'est "fortement probable" que si la probabilité de signification est :

$$\geq 95\ \%$$

Bien entendu, plus grand est le nombre d'observations, plus le coefficient de corrélation peut être faible en étant cependant "humainement certain" (99 %) ou "fortement probable" (95 %).

Ainsi :

- pour 5 observations la probabilité de signification est de 95 % pour un coefficient de corrélation de 0,81,
- pour 10 observations la probabilité de signification est de 95 % pour un coefficient de corrélation de 0,60,
- pour 35 observations la probabilité de signification est de 95 % pour un coefficient de corrélation de 0,33.

II - FACTEUR DE CORRELATION DES EAUX PROFONDES DU BASSIN D'AQUITAINE ETUDIEES DANS CE TRAVA

Un programme préétabli* nous a permis d'obtenir les coefficients de corrélation entre les différents ions.

1 - Les coefficients de corrélation ont été calculés tout d'abord sur les résultats d'analyses de 58 échantillons.

Le tableau 3 indique dans la partie supérieure la probabilité de signification du coefficient de corrélation qui lui est symétrique dans la partie inférieure du tableau.

.../

* Bureau des Etudes Mathématiques du Centre du Commissariat à l'Energie Atomique de PIERRELATTE.

Les coefficients de corrélation fortement probables obtenus (dont le coefficient de probabilité est > 95 °/₀) sont :

- pour les halogénures :

. entre fluor et chlore	r = 0,52	coef.	P = 100
fluor et iode	r = 0,68		P = 100
chlore et iode	r = 0,78		P = 100
chlore et brome	r = 0,36		P = 99,5

- Pour les halogénures et un alcalin ou alcalino terreux :

. entre fluor et sodium	r = 0,75	P = 100
fluor et potassium	r = 0,67	P = 100
fluor et magnésium	r = 0,48	P = 99,98
chlore et sodium	r = 0,93	P = 100
chlore et potassium	r = 0,28	P = 97
chlore et magnésium	r = 0,26	P = 95,7
brome et sodium	r = 0,29	P = 97,4
iode et sodium	r = 0,86	P = 100
iode et potassium	r = 0,39	P = 99,7
iode et magnésium	r = 0,28	P = 97,1

- Pour le bore :

. entre bore et fluor	r = 0,80	P = 100
bore et chlore	r = 0.65	P = 100
bore et iode	r = 0.75	P = 100
bore et sodium	r = 0,82	P = 100
bore et magnésium	r = 0,59	P = 100
bore et potassium	r = 0.59	P = 100

- Pour les alcalins et alcalino terreux

. entre sodium et potassium	r = 0,48	P = 99,9
sodium et magnésium	r = 0,38	P = 99,6
magnésium et potassium	r = 0,55	P = 100
calcium et magnésium	r = 0,46	P = 99,96
enfin entre uranium et calcium	r = 0,35	P = 99,3
uranium et cérium	r = 0,59	P = 100

La figure 1 schématise ces coefficients de corrélation dont la probabilité de signification est ⩾ 99 °/₀. On voit qu'à l'examen des eaux dans leur ensemble fluor, iode et bore sont corrélés avec les mêmes éléments.

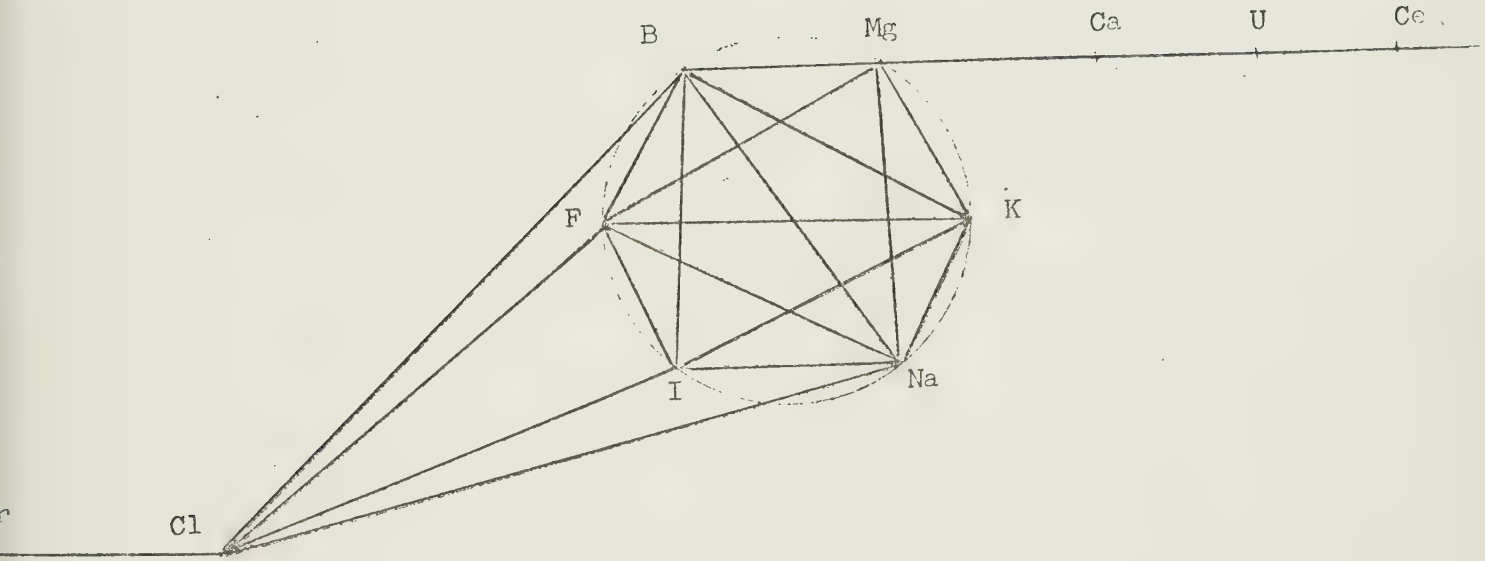
Dans une étude ultérieure et pour simplifier il suffirait d'étudier uniquement un de ces deux ions.

2 - Les eaux ont été classées par époque d'après la coupe du forage et la profondeur à laquelle le prélèvement a été fait.

Ainsi dans les 60 échantillons, nous avions : - 40 prélèvements de l'époque Eocène
- 10 " de l'époque Crétacé
- 5 " de l'époque Miocène
- 5 " de l'époque Oligocène

Pour chaque époque les coefficients de corrélation ont été calculés entre les différents ions.

Les tableaux 4, 5, 6 et 7 indiquent pour chacune des époques dans la partie supérieure la probabilité de signification du coefficient de corrélation qui lui est symétrique dans la partie inférieure.



F I G . 1

Le tableau 8 groupe de la même manière pour tous les étages les coefficients de corrélation qui sont "fortement probables" (> 95 °/₀).

Le tableau 9 groupe pour tous les étages les coefficients de corrélation qui sont humainement certains (> 99 °/₀).

La probabilité de signification exacte étant indiquée dans la partie supérieure du tableau on détermine ainsi des coefficients de corrélation qui sont caractéristiques d'une époque :

	r	COEFFICIENT PROBABILITE
CRETACE		
Cl/I	0.89	99.8
Br/I	0.9	99.9
Cl/B	0.96	99.9
Br/B	0.93	99.9
EOCENE (* page suivante)		
F/I	0.72	I00
F/Ca	0.4I	99.I
F/Mg	0.79	I00
Cl/Ca	0.65	I00
Cl/Mg	0.39	98
Br/Ca	0.6	99.9
I/Na	0.6I	I00
I/K	0.54	99.9
I/Mg	0.62	I00
Na/K	0.48	99.8
Na/Ca	0.73	I00
Na/Mg	0.72	I00
Mg/B	0.44	99.6
U/Ce	0.7I	I00
K/B	0.55	99.9
Ca/Mg	0.67	I00
Ca/B	0.45	99.67
Mg/B	0.78	I00
MIOCENE		
F/Br	0.9I	96

.../

Pour l'Oligocène, nous n'avons pas déterminé de coefficient de corrélation caractéristique de cette époque.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement les coefficients de corrélation caractéristiques du Crétacé et de l'Eocène.

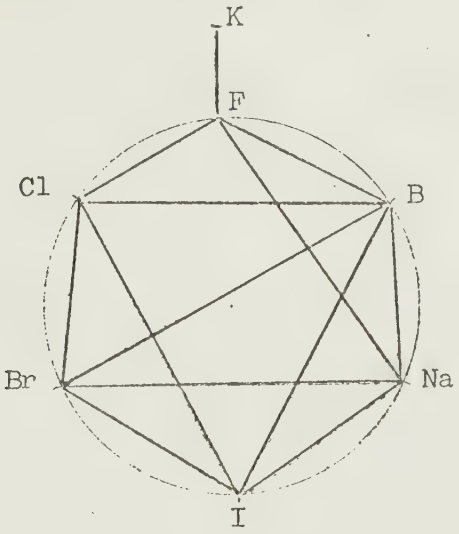
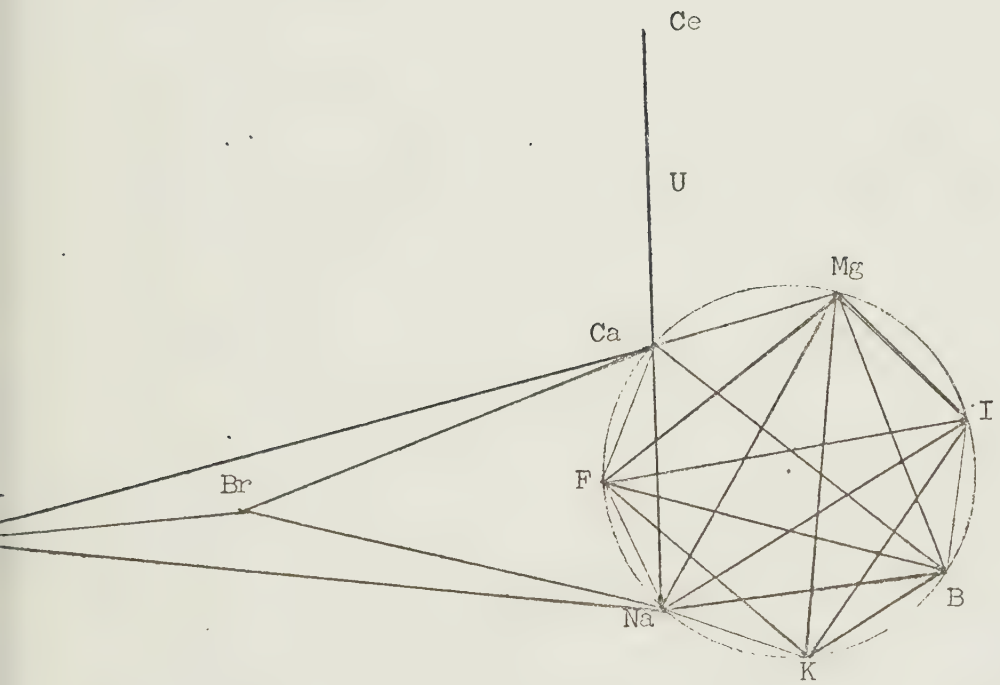


FIG. 2



(*) FIG. 3

Par ailleurs, on a identifié des coefficients de corrélation "fortement probables" et que l'on retrouve :

- dans les 4 époques

COUPLE		CRETACE	EOCENE	OLIGOCENE	MIOCENE
Cl/Br	r	0.98	0.94	0.9I	0.93
	coef. de probabilité	100	100	96	97
Cl/Na	r	0,99	0,80	0,94	0,97
	coef. de probabilité	100	100	98	99,1
Br/Na	r	0,97	0,71	0,91	0,98
	coef. de probabilité	100	100	96	99,2

- dans 3 époques

F/Na	r	0,74	0,54	- 0,27	- 0,95
	coef. de probabilité	97,8	99,9	33,68	98,3

- dans 2 époques

F/Cl	r	0,67	0,06	- 0,22	- 0,94
	coef. de probabilité	95,3	27,71	52,65	98
F/K	r	0,69	0,62	- 0,74	0,37
	coef. de probabilité	96	100	85.II	45,61
U/ca	r	0,65	0,43	0,9I	0,9I
	coef. de probabilité	94,I4	99.4	96.70	96
K/Mg	r	0,05	0,49	0,92	- 0.4I
	coef. de probabilité	I2.69	99.8	96.8	50.85

.../

- dans deux époques (suite)

		CRETACE	EOCENE	OLIGOCENE	MIOCENE
F/B	r	0.74	0.86	0.58	0.48
	coef. de probabilité	97.6	100	69.62	58,13
I/B	r	0.93	0.73	0.03	- 0,55
	coef. de probabilité	99.7	100	8.32	66,58
Na/B	r	0.86	0.62	0.40	- 0,26
	coef. de probabilité	99.7	100	48.08	32.63

III - REMARQUES

Seul un élément n'a pas donné de coefficient de corrélation : le thorium.

Mais, dans le Miocène Br et Th, Cl et Th, Na et Th sont corrélés, d'après le programme passé à l'ordinateur. Toutefois, dans le Miocène la concentration en thorium est toujours inférieure au seuil de sensibilité de la méthode. Ceci signifie donc que les concentrations en brome, chlore et sodium sont constantes.

De cette étude des coefficients de corrélation entre différents ions des eaux profondes du Bassin d'Aquitaine, il ressort que :

- d'une part certains coefficients de corrélation sont caractéristiques d'une époque,

- et que d'autre part, d'autres coefficients de corrélation se retrouvent dans les quatre époques étudiées : Crétacé, Eocène, Oligocène, Miocène (chlore, brome, sodium sont corrélés).

Etant donné que le calcul des corrélations a été effectué dans le cas d'une dépendance linéaire, quand on a obtenu un coefficient de corrélation, d'une part humainement certain, d'autre part proche de 1, c'est qu'effectivement il existe une relation entre les deux ions de la forme $y = ax + b$, il est alors facile de déterminer le coefficient a et de caractériser l'eau d'une époque dans le Bassin d'Aquitaine, par cette équation.

.../

TABLEAU 3

TOUS LES ECHANTILLONS

		F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Ce
		PROBABILITE DE SIGNIFICATION											
F	COEFFICIENT DE CORRELATION		99.99	20.42	100.00	30.74	93.35	100.00	100.00	24.55	99.98	100.00	50.82
Cl		0.52		99.49	100.00	10.32	73.49	100.00	97.03	82.68	95.73	100.00	16.29
Br		0.03	0.36		87.93	24.10	16.28	97.46	14.62	49.59	34.16	61.51	20.01
I		0.68	0.78	0.20		75.19	68.89	100.00	99.76	27.56	97.06	100.00	20.39
U		-0.05	-0.01	-0.04	-0.15		33.80	9.92	12.04	99.31	26.66	40.83	100.00
Th		-0.24	-0.15	-0.02	-0.14	-0.06		84.35	72.77	80.15	47.60	88.48	32.50
Na		0.75	0.93	0.29	0.86	-0.01	-0.19		99.98	52.50	99.63	100.00	30.54
K		0.67	0.28	-0.02	0.39	-0.01	-0.15	0.48		10.19	100.00	100.00	58.46
Ca		-0.04	0.18	0.09	-0.05	0.35	-0.17	0.10	0.01		99.96	68.99	88.10
Mg		0.48	0.26	-0.06	0.28	0.05	-0.09	0.38	0.55	0.46		100.00	10.58
B		0.80	0.65	0.12	0.75	-0.07	-0.21	0.82	0.59	0.14	0.59		44.95
Ce		-0.09	-0.02	-0.03	-0.03	0.59	-0.06	-0.05	-0.11	0.20	-0.01	-0.08	

T A B L E A U 4

CRETACE

COEFFICIENT DE CORRELATION / PROBABILITE DE SIGNIFICATION

	F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Co
F		95.34	91.68	90.64	14.47	00	97.87	96.14	58.50	29.37	97.68	27.40
Cl	67		100.00	99.85	54.56	00	100.00	45.75	17.72	13.33	99.99	23.37
Br	60	98		99.91	69.51	00	100.00	42.48	9.09	32.78	99.97	9.24
I	59	89	90		88.32	00	99.70	52.11	35.83	68.32	99.72	51.34
U	06	-29	-39	-56		00	45.55	38.27	94.14	91.37	54.68	49.23
Th	00	00	00	00	00		00	00	00	00	4.95	4.95
Na	74	99	97	86	-24	00		63.47	27.73	11.14	100.00	21.40
K	69	24	22	27	20	00	35		83.72	12.69	73.44	29.29
Ca	-31	-08	02	18	-65	00	-14	-51		97.67	46.19	14.42
Mg	-15	05	17	38	-60	00	04	05	74		6.40	34.42
B	0.74	0.96	0.93	0.86	0.29	00	0.97	0.42	0.24	0.01		45.64
Ce	0.13	0.11	0.02	0.27	0.26	00	0.1	0.15	0.06	0.17	0.24	

T A B L E A U 5

EOCENE

		F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Ce
		PROBABILITE DE SIGNIFICATION											
F			27.7I	32.37	I00.00	I6.27	70.59	99.96	I00.00	99.I2	I00.00	I00.00	60.I7
Cl	CORRELATION	0.06		I00.00	79.95	74.98	64.85	I00.00	60.8I	I00.00	98.8I	77.46	I4.II
Br		-0.07	0.94		I5.07	78.80	53.56	I00.00	40.06	99.99	93.02	27.27	I4.50
I		0.67	0.2I	0.03		I8.09	4I.8I	I00.00	99.96	9I.47	I00.00	I00.00	37.88
U		0.03	0.I9	0.20	0.03		7.57	86.03	29.07	99.44	74.29	I0.42	I00.00
Th	DE	-0.I7	-0.I5	-0.I2	-0.09	-0.0I		75.94	55.39	78.69	66.60	76.58	37.02
Na		0.54	0.80	0.7I	0.6I	0.24	-0.I9		99.84	I00.00	I00.00	I00.00	40.I6
K		0.62	0.I4	0.09	0.54	0.06	-0.I3	0.48		87.23	99.85	99.97	60.94
Ca		0.4I	0.65	0.60	0.27	0.43	-0.20	0.73	0.24		I00.00	99.67	83.24
Mg		0.79	0.39	0.29	0.62	0.I8	-0.I6	0.72	0.49	0.67		I00.00	22.4I
B	COEFFICIENT	0.86	0.20	0.06	0.73	0.0I	-0.I9	0.62	0.55	0.45	0.78		50.77
Ce		-0.I4	-0.02	-0.02	-0.08	0.7I	-0.08	-0.09	-0.I4	0.22	-0.04	0.II	

TABLEAU 6

OLIGOCENE

	F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Co
	PROBABILITE DE SIGNIFICATION											
	.	28.44:	5I.65:	I5.94:	48.47:	6.59:	33.68:	85.II:	24.85:	60.5I:	69.62:	94.38:
l	-0.22:	:	96.63:	88.48:	I3.77:	40.02:	98.I4:	89.94:	57.92:	92.75:	52.22:	3I.02:
r	-0.42:	0.9I:	:	59.64:	20.34:	8.8I:	96.57:	9I.94:	62.I8:	84.03:	52.83:	I0.06:
	-0.II:	0.79:	0.49:	:	27.03:	79.42:	79.I6:	76.29:	I7.76:	92.I8:	8.32:	44.38:
	-0.39:	-0.08:	-0.I5:	0.2I:	:	26.94:	I8.25:	22.4I:	96.70:	5.69:	77.94:	32.03:
h	0.0I:	0.32:	0.03:	0.68:	-0.2I:	:	8.7I:	39.68:	40.4I:	76.29:	2I.65:	25.56:
a	-0.27:	0.94:	0.9I:	0.68:	0.I3:	0.03:	:	86.75:	32.92:	8I.05:	48.98:	25.32:
	-0.74:	0.8I:	0.83:	0.65:	0.I7:	0.32:	0.76:	:	28.I6:	96.84:	I6.07:	43.27:
a	-0.I9:	-0.48:	-0.5I:	-0.I2:	0.9I:	-0.32:	-0.26:	-0.22:	:	45.34:	82.37:	3I.60:
g	-0.50:	0.85:	0.73:	0.84:	0.00:	0.65:	0.70:	0.92:	-0.37:	:	8.05:	I3.I8:
	0.58:	0.43:	0.43:	0.03:	-0.67:	-0.I6:	0.40:	-0.II:	-0.7I:	-0.03:	:	77.40:
e	-0.87:	-0.24:	0.05:	-0.36:	0.25:	-0.20:	-0.I9:	0.35:	0.25:	0.08:	0.06:	:

COEFFICIENT DE CORRELATION

TABLEAU 7

MIOCENE

	F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Ce
	PROBABILITE DE SIGNIFICATION											
F		98.07	96.72	73.9I	53.35	92.90	98.39	45.6I	48.96	38.62	58.I3	33.34
Cl	-0.94		97.53	59.69	50.66	95.40	99.I2	74.82	68.66	I3.00	2I.30	49.I8
Br	-0.9I	0.93		33.67	4I.5I	99.68	99.29	59.I5	79.28	I4.72	32.09	2I.25
I	-0.62	0.49	0.27		69.54	I8.77	46.97	I6.30	28.39	92.64	66.58	63.89
U	0.44	-0.4I	-0.33	-0.58		35.68	34.48	59.47	55.I4	23.9I	25.67	90.47
Th	-0.85	0.89	0.99	0.I3	-0.28		98.23	6I.I8	85.37	29.I4	22.59	I6.39
Na	-0.95	0.97	0.98	0.38	-0.27	0.95		58.98	66.75	9.36	32.63	23.60
K	-0.37	0.63	0.49	0.II	-0.49	0.50	0.48		86.50	50.85	69.40	86.82
Ca	0.40	-0.57	-0.68	0.22	0.45	-0.75	-0.56	-0.76		79.55	4I.98	47.43
Mg	-0.3I	0.08	-0.09	0.84	-0.I8	-0.23	0.04	-0.4I	0.68		82.60	I3.63
B	0.48	-0.I6	-0.25	-0.55	0.20	-0.I7	-0.26	0.58	-0.34	-0.72		34.74
Ce	0.26	-0.40	-0.I6	-0.53	0.8I	-0.II	-0.I8	-0.77	0.38	-0.08	-0.28	

COEFFICIENT DE CORRELATION

TABLEAU 8

COEFFICIENTS DE CORRELATION "FORTEMENT PROBABLES" POUR TOUS LES ETAGES (> 95 °/₀)

COEFFICIENT DE CORRELATION — PROBABILITE DE SIGNIFICATION

F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Ce	
	95.3					97.8 99.9	96 I00		99.I	97.6 I00		Crétacé Eocène
	98	96				98.3						Oligocène Miocène
67		I00	99.8			I00				99.9		C
		I00 96				I00 98		I00	98			E O
94		97			95.4	99.I						M
	98 94		99.9			I00 I00		99.9		99.9		C E
9I	9I 93				99.6	96 99.2						O M
	89	90				99.7				99.7		C
67						I00	99.9		I00	I00		E
												O M
								99.4			I00	C E
								96				O M
												C
	89	99				98						E O M
74	99	97	86							I00		C
54	80	7I	6I				99.8	I00	I00	I00		E
	94	9I										O
95	47	98			95							M
69												C
62			54			48			99.8	99.9		E
									96.8			O M
									97.6			C
4I	65			43		73			I00	99.6		E
				9I								O M
								74				C
79	39		62			72	49 92	67		I00		E O
												M
0.74 0.86	0.96	0.93	0,86 0,73			0.97 0,62	0.55	0.45	0.78			C E O
				0.7I								C E O

TABLEAU 9

COEFFICIENTS DE CORRELATION "HUMAINEMENT CERTAINS" POUR TOUS LES ETAGES (> 99 %)

F	Cl	Br	I	U	Th	Na	K	Ca	Mg	B	Ce	
PROBABILITE DE SIGNIFICATION												
			100			99.9	100	99.1	100	100		Crétacé Eocène Oligocène Miocène
		100 100	99.8			100 100		100		99.9		CEOM
						99.1						CEOM
	98 94		99.9			100 100		99.9		99.9		CEOM
					99.6	99.2						CEOM
67	89	90				99.7 100	99.9		100	99.7 100		CEOM
								99.4			100	CEOM
		99										CEOM
54	99 80	97 71	86 61				99.8	100	100	100 100		CEOM
	97	98										CEOM
62			54			48			99.8	99.9		CEOM
41	65	60		43		73			100	99.6		CEOM
79			62			72	49	67		100		CEOM
0.86	0.96	0.93	0.86 0.73			0.97 0.62	0.55	0.45	0.78			CEOM
				0.71								CEOM

EXPLOITATION

GEOLOGIQUE

DES RESULTATS D'ANALYSE DU

FORAGE

A cause de son potentiel d'ionisation élevé, le bore n'existe pas dans la nature à l'état de cation B^{3+}, mais soit sous forme de molécule neutre $B(OH)_3$, soit sous forme de complexe.

$B(OH)_3$ a une structure en feuillet (288), les molécules d'acide borique forment un réseau plan à symétrie hexagonale par l'intermédiaire des liaisons H (289).

Les complexes les plus stables sont en particulier ceux formés avec les fluorures, tels que BF_4^-, BF_3OH^- (290).

La concentration du bore dans l'eau de mer est de 4,6 mg/l (291), alors que la teneur en bore dans l'eau de pluie varie entre 1,46 µg/l et 10.57 µg/l (292).

Nous nous proposons d'étudier la concentration en bore suivant l'étage de l'eau et la nature du terrain au niveau de la crépine (293 - 304).

I - ETUDE DE LA CONCENTRATION EN BORE

1 - EAUX DU CRETACE

Dans le Bassin d'Aquitaine la presque totalité des formations du Crétacé Supérieur sont marines.

Les concentrations en bore de l'eau des forages sont assez élevées, comme le montre le tableau ci-dessous

	B µg/l	REMARQUES
BASSENS PIERREFITTE	195	
BLANQUEFORT	145	
GRAVE D'AMBARES	140	
LUDON	170	
PAUILLAC 2	650	Argile du jurassique supérieur (héritage) Paléozone résiduelle
SOULAC	320	Proximité du jurassique
VERDON	260	
sauf pour :		
BERGERAC	14	
PESSAC n° 1	77	Calcaire dolomitique, mais absence d'argile.

.../

On remarque que dans le Cénomanien (Pauillac, Soulac, Le Verdon) les teneurs sont plus élevées que dans le Maestrichtien.

2 - EAUX DE L'EOCENE

Grâce aux études de O. DUCASSE (295 - 296) et à l'étude sédimentologique du Paléogène Nord-Aquitain de A. KLINGEBIEL (297) on a pu déterminer pour les forages dont la crépine est dans l'Eocène à quel dépôt sédimentaire continental ou marin on avait à faire.

Par ailleurs, grâce à la coupe lithologique de chaque forage, en connaît la teneur en argile au droit de la crépine.

D'après A. KLINGEBIEL : - la kaolinite domine dans tous les faciès à l'Eocène Inférieur,

- le mélange montmorillonite - illite - kaolinite caractérise les terrains de l'Eocène Moyen,

l'illite est prépondérante à l'Oligocène.

2 - 1 - EOCENE INFERIEUR MARIN

NOM DU FORAGE	CONCENTRATION EN BORE mg/l	REMARQUES
AMBES ESSO	70	
BARP N° I	93	
BASSENS BARANQUINE	500	Zone côtière : évaporite
BASSENS PIERREFITTE	I95	Présence d'eau Crétacée
BEGLES	I4	Faciès mixte
BLAYE	I05	(Introduction d'Eocène, eaux du Crétacé
BORDEAUX HAMELIN	400	Marne
CASTELNAU DU MEDOC	45	Calcaire - Crétacé à la base
LANDERROUETT	86	
TOULENNE	9	Sable + Calcaire

.../

La teneur moyenne en bore est de 170 µg/l.

On remarque que la présence de calcaire ou de sable entraîne une diminution de la concentration en bore : Castelnau du Médoc, Toulenne.

2 - 2 - EOCENE INFERIEUR CONTINENTAL

NOM DU FORAGE	CONCENTRATION EN BORE µg/l	REMARQUES
CABANAC	I5	
EYMET	29	

La teneur moyenne en bore est faible.

2 - 3 - EOCENE MOYEN MARIN

ABATILLES	6	Dépôt calcaire
AMBES CALTEX	70	Dépôt calcaire
AMBES CARBON BLACK	8I	Sable gris grossier
AMBES COMMUNAL	5I	Sable gris, traces de lignite
AMBES E.D.F.	57	Grès - sable
CASTRES	53	
ARCACHON	I9	Calcaire
ARES	49	
BASSENS EVERITUBE	270	Zone côtière - évaporite
CARCANS	32	Dépôt calcaire
LANGOIRAN	I80	
MARGAUX CHATEAUX	220	Pourcentage d'argile important
MARGAUX MUNICIPALITE	540	
PAUILLAC 3	35	
PAUILLAC 4	48	

.../

NOM DU FORAGE	CONCENTRATION EN BORE µg/l	REMARQUES
St ANDRE DE CUBZAC	29	Dépôt sableux
St CHRISTOLY	64	
St ESTEPHE	6I	
SERVENTIN VILLENAVE D'ORNON	88	Zone mixte
TALENCE	92	Zone mixte

On remarque :

- que la teneur moyenne des eaux en bore est de l'ordre de 100 µg/l,
- que lorsque la coupe lithologique indique que la crépine est placée dans un terrain avec une nette prédominance soit calcaire, soit sableuse, (donc avec absence d'argile), les concentrations des eaux en bore sont plus faibles (Abatilles : 6 µg/l - Carcans : 32 µg/l - St André de Cubzac : 29 µg/l).
- que lorsque la coupe lithologique indique que la crépine est placée dans un terrain avec une nette prédominance argileuse, les concentrations en bore sont plus importantes (Margaux-Châteaux et Margaux-Municipalité). Les concentrations en F, I, Na confirmeraient, avec les résultats du bore, une influence des nappes du Crétacé.)

2 - 4 - EOCENE MOYEN CONTINENTAL

COUQUEQUES	I9	
COUTRAS	40	
MOULON	I00	Argile à 35 °/o
LA REOLE	89	Argileux
St SEURIN S/ ISLE	32	
SAUVETERRE DE GUYENNE	9I	Argile à 60 °/o
VILLENEUVE DE BLAYE	I6	

.../

On remarque que la teneur moyenne en bore est plus faible, mais, lorsque la coupe lithologique indique que la crépine est placée dans un terrain avec une nette prédominance argileuse, les concentrations des eaux en bore sont plus importantes (environ 90 µg/l - Moulon - La Réole - Sauveterre de Guyenne).

2 - 5 - REMARQUES

Nous avons vu que la teneur moyenne en bore dans l'Eocène Inférieur est légèrement supérieure à celle de l'Eocène Moyen.

On note qu'aussi bien dans l'Eocène Inférieur que Moyen, la région de Bassens est particulièrement riche en bore, ce qui indiquerait une zone de sursalure correspondant à la zone côtière à ces deux époques, cette sursalure correspondant à la zone côtière à ces deux époques, cette sursalure est d'ailleurs également indiquée par les concentrations importantes d'iode.

3 - OLIGOCENE MARIN

Par ailleurs les niveaux argileux sont rares et quand ils existent ils représentent souvent des niveaux de régression à caractère continental lacustre.

Remarquons que le nombre de forages dont nous disposons ne permet pas une exploitation géochimique aussi nette que dans le cas des eaux de l'Eocène.

Les concentrations en bore de l'eau des forages sont faibles.

ANDERNOS	I5
BARP N° 2	I0
CELLULOSE DU PIN	36
SALLES	33

4 — EXPLOITATION GEOCHIMIQUE

On observe que les concentrations en bore dans les eaux varient en fonction de la teneur en argile du sédiment présent au droit de la crépine et de la salinité du milieu de l'étage géologique considéré.

.../

On constate donc que les teneurs maximales en bore se rencontrent dans les formations présentant simultanément les deux caractères suivants :

- dépôt marin
- assez forte teneur en argile.

Ceci conduit à rapprocher ces faits de certaines caractéristiques bien connues du bore comme marqueur de paléosalinité dans les sédiments. On sait en effet que la quantité de bore se fixant dans les argiles (illite notamment) dépend de la salinité du milieu de dépôt (ATAMAN 288, KEITH et DEGENS : 299).

Tout se passe ici comme si les eaux des aquifères reflètaient dans une certaine mesure les caractéristiques du bore vis-à-vis des salinités au niveau des sédiments (FREDERIKSON et REYNOLDS : 300).

Toutefois, cela supposerait que le bore fixé dans les argiles serait susceptible, dans certaines conditions, de migrer dans les eaux.

Bien entendu, il est difficile d'admettre que le bore qui est accroché par des liaisons H dans les sédiments soit susceptible d'une telle migration.

Cependant, d'une part, les agronomes ont défini les notions de bore "assimilable" : quand un échantillon de terre est mis en présence d'eau, une certaine quantité de bore est soluble dans l'eau. D'autre part, REYNOLDS (294) pense qu'au cours du métamorphisme des illites, il y a expulsion du bore. Cet élément serait donc susceptible d'être retrouvé dans nos aquifères.

Par ailleurs, il semblerait que le bore n'est pas fixé dans les argiles aussi solidement qu'on le pense : les eaux qui drainent des terrains riches en bore se chargent elles-mêmes de cet élément.

Ainsi le bore présent dans l'eau de mer se serait fixé plus particulièrement sur les fractions argileuses. Les eaux souterraines, soit par échange, soit par altération des parties argileuses (KLINGEBIEL : 297, p. 188) se seraient chargées en bore.

Les variations de concentrations en bore que nous avons constatées dans les eaux seraient donc un reflet, comme la concentration du bore dans les sédiments, de la salinite (299 : KEITH et DEGENS)du milieu d'une part et de la teneur en argile des sédiments traversés d'autre part.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons analysé dans les prélèvements de 60 échantillons d'eau différents forages du Bassin d'Aquitaine, dont l'exploitation initialement envisagée était répartie comme suit :

- 9 forages dans le Crétacé
- 41 " " l'Eocène
- 5 " " l'Oligocène
- 5 " " le Miocène

Les éléments chimiques suivants :
fluor, chlore, brome, iode, uranium, thorium, sodium, potassium, calcium, magnésium, bore et cérium.

Nous avons dû mettre en oeuvre différentes méthodes de dosages.

1) - DOSAGE DU FLUOR

Après distillation de l'acide silicofluorhydrique, on forme un complexe ternaire avec l'alizarine complexon - le lanthane et le fluorure qui permet d'effectuer un dosage colorimétrique direct. La sensibilité de la méthode est de 5 ug/l.

2) - DOSAGE DU CHLORE

Par potentiométrie avec une solution de nitrate d'argent.

3) - DOSAGE DU BROME

Après oxydation des bromures par la chloramine T, le brome ainsi formé réagit sur le rouge de phénol pour donner le tétrabromophénol qui permet un dosage colorimétrique. En utilisant un auto-analyseur, la limite de sensibilité de la méthode est de 20 ug/l.

4) - DOSAGE DE L'IODE

L'oxydation du As (III) par Ce (IV) est catalysée par la présence d'iodures. Pour éliminer les interférences des autres halogénures sur cette réaction on ajoute dans les réactifs des quantités suffisantes de chlorure et de bromure. On effectue un dosage colorimétrique du cérium IV qui disparait. La limite de sensibilité de la méthode est de 1 ug/l.

5) - DOSAGE DE L'URANIUM

Après élimination des ions gênants, par extraction avec le mélange de solvant tributylphosphate, benzène, on effectue sur la phase organique un dosage fluorimétrique en phase solide : les sels d'uranyle donnent une fluorescence en présence de fluorure et de carbonate de sodium.

6) - DOSAGE DU THORIUM

Après concentration de l'échantillon les ions gênants sont séparés sur résines anioniques. On effectue une colorimétrie sur le complexe thorium et Arsenazo III. En traitant un échantillon de 10 litres d'eau, on détecte ainsi 0,01 ug/l de thorium.

7) - DOSAGE DU BORE

Le bore forme en milieu sulfurique avec l'H.M.C.B. (hydrory 2 methoxy 3 chloro 4' benzophénone) un composé fluorescent qui permet une analyse très sélective de ce corps.

Au préalable, l'échantillon est traité pour éliminer les matières organiques. La limite de sensibilité du dosage est de 5 ug/l.

8) - DOSAGE DU CERIUM

Le cérium en milieu sulfurique excité par une longueur d'onde de 260 mm réemet une fluorescence à 350 mm.

La limite de sensibilité du dosage est de 2 ug/l.

9) - DOSAGE DU SODIUM ET POTASSIUM

Par spectrophotométrie d'émission.

10) - DOSAGE DU CALCIUM ET MAGNESIUM

Par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Une fois ces méthodes mises au point, les résultats obtenus sur les échantillons ont fait l'objet d'une étude détaillée en vue d'une exploitation dans le domaine hydrogéologique limité d'abord à l'Aquitaine.

Le rapport sommaire des caractéristiques géologiques du Bassin d'Aquitaine a permis de placer les principaux aquifères dans l'ensemble de l'histoire paléogéographique de ce bassin. Nous avons insisté notamment sur la nature et l'évolution du cortège argileux en raison de son importance sur les associations des éléments-traces dans les sédiments, dont la teneur dans les eaux constitue un reflet.

1) - Etude quantitative des résultats

Nous avons constaté :

- que les eaux du Crétacé Supérieur sont caractérisées par des concentrations en fluor, iode, sodium et bore plus importantes que la moyenne de la totalité des analyses.

- que les eaux de l'Oligocène sont au contraire caractérisées par des concentrations en fluor, sodium et bore plus faibles que cette moyenne.

Grâce à ces particularités, nous avons pu déterminer que certains forages pompaient dans une nappe différente de celle correspondant à la série dans laquelle se trouve la crépine.

2) - Nous avons comparé le profil des eaux de différents forages, ce qui permet d'une part pour certaines eaux d'identifier le niveau exploité, d'autre part de déterminer l'analogie ou même l'unicité d'une nappe.

3) - Nous avons calculé les coefficients de corrélations existant entre les différents éléments pour toutes les eaux et pour chaque étage.

Certains coefficients de corrélation se retrouvent dans toute la série géologique intéressée Cl/Br, Cl/Na, Br/Na.

Par contre d'autres coefficients sont spécifiques d'une formation et permettraient de caractériser dans le Bassin d'Aquitaine la provenance d'une eau en analysant au maximum deux éléments traces caractéristiques de l'aquifère.

4) - Nous avons tenté une exploitation géochimique des concentrations en bore. Il semble que leurs variations reflètent d'une part la paléosalinité du milieu et d'autre part la teneur en argile des sédiments traversés.

5) - Les corrélations, de caractére qualitatif, avec les résultats de datation des eaux à l'aide du 14C est apparue enfin correcte, bien qu'un plus grand nombre d'exemples eut été souhaitable.

Cette méthode de travail nous semble susceptible de permettre une compréhension, donc une exploitation des circuits réels des nappes à proximité des zones de pompage, à partir de leur "personnalité chimique". Ces circuits s'écartent parfois notablement des prévisions basées sur la seule position stratigraphique des niveaux captés dans les forages.

Les phénomènes de drainance déjà largement démontrés par les datations de ces nappes à l'aide du carbone 14, sont également mis en évidence ici. De telles notions, peuvent contribuer avec des études classiques sur ce sujet à l'évaluation économique des ressources et des réserves en eau de l'Aquitaine.

Cette méthodologie nous paraît appliquable à l'étude hydrologique de bassins sédimentaires à successions stratigraphiques différentes. Toutefois, la nature des éléments caractéristiques et les corrélations qu'ils pourraient présenter devraient être appréciés en fonction de la "personnalité" chimique du bassin.

ANNEXE I

TABLEAU N° I (1)

E.M. = Eocène Moyen
E.I. = Eocène Inférieur
I.E. = Infra Eocène
C. = Crétacé

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
ABATILLES	212	96.4	225	44	0.3	0.01	64	3.9	20	10	52	6	≤ 10	E.M. (lutétien)	353 - 464	
AMBES CALTEX	190	19.7	< 40	7.5	0.2	0.01	16	4.4	34	12	30	70	14	E.M. E.I.	211 - 253	EI à 245
AMBES CARBON BLACK	255	18.6	< 20	8	0.2	<0.01	15	4.2	36	13	35	81	≤ 10	E.M.	214 - 247	EI à 246
AMBES COMMUNAL	30	36.6	< 20	6.7	0.5	0.01	15	4.5	28	7	80	51	≤ 10	E.M.	204 - 246	EI à 251
AMBES E.D.F.	460	17.5	100	7.8	0.3	<0.01	15	3.5	39	13	32	57	≤ 10	E.M.	195 - 243	
AMBES ESSO 3	290	19.4	90	7.5	0.3	<0.01	15	4.3	35	12	22	70	≤ 10	E.M.	(220 (251 (245 (257	
ANDERNOS	125	38.9	84	6.8	0.2	0.04	21	3.3	28	10	40	15	≤ 10	Oligocène	234 - 279	
ARCACHON	170	29.7	280	7.5	0.3	0.01	27	4.1	22	8	40	19	21	E.M. (lutétien)	378 - 478	
ARES	89	18.7	20	26	0.3	0.03	36	4.4	21	9	35	49	14	E.M.	420 - 468	
BARP N° 1 GARGAIL	355	19.6	30	2.2	0.6	<0.01	30	5.5	22	7	20	93	≤ 10	E.I.	302 - 328	C. à 33
BARP N° 2	50	17.5	30	1.6	0.5	0.01	10	2.6	48	3.4	70	10	50	Oligocène	133 - 203	
BARP COMMUNAL	65	15.8	< 40	3.4	0.3	<0.01	9	3.3	39	2.6	10	44	≤ 10	Miocène	40 - 77	
BASSENS BARANQUINE	2140	110.2	400	46	0.3	<0.01	128	10	64	32	10	500	≤ 10	E.M.	219 - 274	

.../155

T A B L E A U N° I (2)

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
BASSENS EVERITUBE	I850	63.8	60	39	0.2	<0.0I	94	8.7	52	25	II0	270	≤ I0	E.M.	232 - 259	E.I.à 264
BASSENS PIERREFITTE	2II0	52.7	50	59	0.3	<0.0I	90	8.3	3I	I7	II0	I95	≤ I0	I.E. C.	395 - 467	C. à 4I5
BEGLES	I260	33.7	80	5.3	0.7	<0.0I	68	8.9	56	20	44	I4	2I	E.I.	(290 (3I0 (306 (323	
BERGERAC	725	I6.3	<20	I.4	0.3	<0.0I	I4	3.2	40	I3	22	I4	50	C.	Aux environs de 90 m	
BLANQUEFORT	2600	28.2	I60	25	0.4	<0.0I	80	9.4	28	I4	I0	I45	≤ I0	C.	366 - 430	C. à 375
BLAYE	II65	44.5	80	9	0.3	0.026	46	6.2	32	I2	50	I05	≤ I0	E.I.- I.E.	(I30 (I63 (I53 (I70	C. à I79
BORDEAUX BRUGES	I800	I2I.5	400	48	0.4	<0.0I	I38	9	90	32	30	4I0	≤ I0	E.M.	I20 - 240	
BORDEAUX HAMELIN	2320	33.9	I40	48.5	0.7	<0.0I	I20	9	76	33	30	400	≤ I0	E.M.	(228 (250 (240 (278	
CABANAC	I3	27.2	I6	6.6	0.3	<0.0I	I5	2.4	50	4	20	I5	≤ I0	E.I.	(82 (96 (I4I (92 (I0I (I53	
CARCANS	< 5	42	II0	6.3	0.5	0.036	30	2.8	44	5	32	30	I3	E.M.	I39 - 237	E.I.à 29

.../.

TABLEAU N° I (3)

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
CASTELNAU DU MEDOC	79	29.7	II2	II.9	0.2	0.0I2	20	3.5	3I	I5	45	45	≤ I0	E.I. - C.	(2I0 (245 (230 (260	C. à 250
CASTRES GIRONDE	365	II.3	90	25.2	0.6	0.055	35	6.5	30	II	90	53	≤ I0	E.M.	I82 - 300	
CAZAUX	20	27	7000	4	0.3	0.02	24	3	30	3.3	30	2I	≤ I0	Miocène	98 - I22	
CELLULOSE DU PIN	90	45.9	I60	5.2	0.7	0.0I	32	3.4	28	8	40	36	I4	Oligocène C.	I55 - 262	C. à I80 E.absent
CERONS	I730	40	88	22.6	0.2	<0.0I	43	9	40	I2	20	200	≤ I0	Infra Eocène	306 - 3I8	
COUQUEQUES	60	32.8	I00	7.2	I.5	0.0I	I9	2.6	62	I2	2750	I9	≤ I0	E.M.	73 - 88	
COUTRAS	200	27	50	3	0.6	0.0I6	23	2.5	33	I0	25	40	≤ I0	E.M.	224 - 256	
CUDOS	40	I8.4	I000	5.5	0.3	<0.0I	I3	I.8	60	7	24	I2	25	Miocène		
EYMET	2I0	54	80	4.6	0.2	0.03	7	2.2	38	I6	40	29	≤ I0	E.I.- I.E. C.	I7I - 2II	C. à 203
ETAULIERS	20	abandonné			0.4											

.../

TABLEAU N° I (4)

	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
GOUALADE	65	I3.2	< 20	2.7	I.2	<0.0I	I0	I.5	56	3.5	60	30	50	Miocène	27 - 34	
GRAVE D'AMBARES	2640	6I.8	I80	I43	0.3	<0.0I	78	9	37	I8	60	I40	≤ I0	E.I. C.	429 - 465	C. à 443
LANDERROUET	765	2I	80	8.8	0.2	0.03	20	5.3	45	I8	< 2	86	≤ I0	E.M. E.I.	(20I (229 (243 (25I (205 (237 (247 (300 EM EI	
LANGOIRAN	II00	75.6	I20	32.5	0.6	0.03	72	8.9	59	24	20	I80	II	E.M. E.I.	I36 - I95	E.I. à I8
LERM MUSSET	65	I0.7	< 20	3.I	0.4	<0.0I	7	I.3	47	3.6	45	I7	I2	Miocène	34 - 5I	
LESPARRE	I20				0.6									Miocène		
LIBOURNE	7I5	I4.9	25	6.7	0.4	0.042	I4	3.6	34	I6	40	60	I7	E.M.	(252 (267 (274 (26I (270 (287	
LUDON	2I80	24.4	I50	4I.5	0.2	<0.0I	76	9	3I	I5	34	I70	≤ I0	C.	400 - 436	C. à 400
MARGAUX CHATEAUX	I250	54	I20	26.5	0.7	<0.0I	7I	I0.8	44	24	34	220	≤ I0	E.M.	Aux environs de 90 m	
MARGAUX MUNICIPALITE	I940	II4	I20	58	0.8	<0.0I	-	-	-	-		540	≤ I0	E.M.	I48 - I68	

.../-

TABLEAU N° I (5)

	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
MOULON	935	I5.2	I0	II.5	0.6	0.0I6	20	4.2	34	I7	32	I00	20	E.M. E.I.	(I2I(209(252 (I30(2I5(264 =EM (268(340(356 (296(344(364 EM EI EI	C. à 370
PESSAC n° I	3200	42.4	75	II.7	0.5	<0.0I	I05	8.5	38	I6	20	77	⩽ I0	C.	570 - 596	C. à 565
PESSAC n° 2	35	28.9	45	5.4	5.3	0.0I5	2I	3	86	6	50			Oligocène	3I - 40	Stampien
PAUILLAC 2	4220	529.8	2250	3I8	0.I	<0.0I	496	8.8	36	I7	50	650	⩽ I0	C.	89I - 964	Cénomani
PAUILLAC 3	I60	I5.3	< 80	I.5	0.2	<0.0I	I0	3.3	26	7	70	35	< I0	E.M. E.I. I.E.	(I36 (254 (206 (28I	
PAUILLAC 4	I40	I6	< 40	6.5	0.I	<0.0I	II	3.3	27	7	24	48	II	E.M. E.I. I.E.	I26 - 282	C. à 284
LA REOLE	895	2I.8	20	I9.6	0.2	<0.0I	46	4.5	35	I8	35	89	< I0	E.M.	243 - 302	
SALLES	605	24.7	< 20	3.9	0.2	0.0I6	I5	2.I	44	2.7	I0	33	< I0	Oligocène	I06 - I40	
St ANDRE DE CUBZAC	< 5	I7.5	35	4.2	0.3	0.064	I4	4.3	24	5	40	29	< I0	E.M.	240 - 258	
St CHRISTOLY	50	324	2500	8.2	0.7	<0.0I	I84	6.I	94	23	20	64	< I0	E.M.	56 - 95	

.../

T A B.L E A U N° I (6)

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	B °/₀	ETAGE	CREPINAGE	OBSERVATIONS
St ESTEPHE	325	25.3	20	2.8	0.2	<0.0I	I9	3.9	38	I2	20	6I	≤ I0	E.M.	I22 - I55	
St FOY LA GRANDE	805	24.4	II0	I5	0.5	<0.0I	20	3.2	4I	I4	I0	66	≤ I0	E.M.	286 - 327	
St SEURIN S/ISLE	240	40.5	60	8.5	0.2	0.0 I5	35	3.I	50	8	< 2	32	≤ I0	E.M.	2I7 - 266	
SAUVETERRE DE GUYENNE	865	I6.5	60	9.6	0.3	0.03	3I	5.2	45	20	I0	9I	≤ I0	E.M.	234 - 279	
SERVANTIN VIL- LENAVE D'ORNON	665	I0	70	I4	0.3	<0.0I	33	6.6	22	II	< 2	88	≤ I0	E.M.	267 - 322	
SOULAC	3900	I70	350	48	0.6	<0.0I	200	9.3	I5	6	56	320	≤ I0	C.	702 - 728	Cénomanien
TALENCE FACULTE	725	20.25	90	22	0.3	<0.0I	36	I8	34	I2	60	92	≤ I0	E.M.	339 - 350	
TOULENNE	290	9.5	60	I3.2	0.5	0.026	32	6.5	32	I0	30	9	50	E.I.		
VILLENEUVE DE BLAYE	75	I8	< 40	9.9	0.4	<0.0I	I3	3.6	42	8	22	I6	I3	E.M.	92 - 136	
VERDON	2200	I79.5	700	67	0.6	<0.0I	200	9.1	22	I4	20	260	≤ I0	C.	600 - 635	Cénomanien

TABLEAU II (1)

CRETACE

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
BASSENS PIERREFITTE	2 110	52.7	50	59	0.3	< 0.01	110	195	295 - 467	Crétacé à 415
BERGERAC	725	16.3	< 20	1.4	0.3	< 0.01	22	14	Aux environs de 90 m	
BLANQUEFORT	2 600	28.2	160	25	0.4	< 0.01	10	145	366 - 430	Crétacé à 375
GRAVE D'AMBARES	2 640	61.8	180	143	0.3	< 0.01	60	140	429 - 465	Crétacé à 443
LUDON	2 180	24.4	150	41.5	0.2	< 0.01	34	170	400 - 436	Crétacé à 400
PESSAC N° I	3 200	42.4	75	11.7	0.5	< 0.01	20	77	570 - 596	Crétacé à 565
PAUILLAC 2	4 220	529.8	2 250	318	0.1	< 0.01	50	650	891 - 964	Cénomanien
SOULAC	3 900	170	350	48	0.6	< 0.01	56	320	702 - 728	"
VERDON	2 200	179.5	700	67	0.6	< 0.01	20	260	600 - 635	"

TABLEAU II (2)

EOCENE INFERIEUR

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
AMBES CALTEX	I90	I9.7	< 40	7.5	0.2	0.0I	30	70	2II - 253	E.I. à 245
AMBES ESSO N° 3	290	I9.4	90	7.5	0.3	< 0.0I	22	70	(220 - (25I (245 (257	
BARP N° I GARGAIL	355	I9.6	30	2.2	0.6	< 0.0I	20	93	302 - 328	E.I. à 335
BASSENS BARANQUINE	2 I40	II0.2	400	46	0.3	< 0.0I	I0	500	2I9 - 274	Crétacé à 4I5
BASSENS PIERREFITTE	2 II0	52.7	50	59.	0.3	< 0.0I	II0	I95	295 - 467 EI	Crétacé à 4I5
BEGLES	I 260	33.7	80	5.3	0.7	< 0.0I	44	I4	(290 - (3I0 (306 - (323	
BLAYE	I I65	44.5	80	9	0.3	0.026	50	I05	(I30 - (I63 (I53 - (I70	Crétacé à 179
BORDEAUX HAMELIN	2 320	33.9	I40	48.5	0.7	< 0.0I	30	400	(228 - (250 (240 - (278	
CABANAC	I3	27.2	I6	6.6	0.3	< 0.0I	20	I5	(82 (96 ... (141 (92 (I0I (153	
CALTEINAU DU MEDOC	79	29.7	II2	II.9	0.2	0.0I2	45	45	(2I0 - (245 (230 - (260	E.I. à 250
EYMET	2I0	54	80	4.6	0.2	0.03	40	29	I7I - 2II	
LANDERROUET	765	2I	80	8.8	0.2	0.03	< 2	86	(20I (229 (243 (25I (205 (237 (247 (300 E.M. E.I.	
PAUILLAC 3	I60	I5.3	< 80	I.5	0.2	< 0.0I	70	35	(I36 - (254 (206 - (28I	

TABLEAU II (3)

EOCENE INFERIEUR (suite)

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
PAUILLAC 4	I40	I6	< 40	6.5	0.I	< 0.0I	24	48	I26 - 282	
TOULENNE	290	9.5	60	I3.2	0.5	0.026	30	9		

TABLEAU II (4)

EOCENE MOYEN

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
ABATILLES	212	96.4	225	44	0.3	0.01	52	6	353 - 464	
AMBES CALTEX	190	19.7	< 40	7.5	0.2	0.01	30	70	211 - 253	E.I. à 245
AMBES CARBON BLACK	255	18.6	< 20	8	0.2	< 0.01	35	81	214 - 247	" à 246
AMBES COMMUNAL	30	36.6	< 20	6.7	0.5	0.01	80	51	204 - 246	" à 251
AMBES E.D.F.	460	17.5	100	7.8	0.3	< 0.01	32	57	195 - 243	
ARCACHON	170	29.7	280	7.5	0.3	0.015	40	19	378 - 478	
ARES	89	18.7	20	26	0.3	0.03	35	49	420 - 468	
BASSENS EVERITUDE	1 850	63.8	60	39	0.2	< 0.01	110	270	232 - 259	E.I. à 264
BORDEAUX BRUGES	1 800	121.5	400	48	0.4	< 0.01	30	410	120 - 240	
CARCANS	< 5	42	110	6.3	0.5	0.036	32	30	139 - 238	E.I. à 295
CASTRES GIRONDE	365	11.3	90	25.2	0.6	0.055	90	53	182 - 300	
COUQUEQUES	60	32.8	100	7.2	1.5	0.01	2750	19	72 - 88	
COUTRAS	200	27	50	3	0.6	0.016	25	40	224 - 256	
LANGOIRAN	1 100	75.6	120	32.5	0.6	0.03	20	180	136 - 195	
LIBOURNE	715	14.9	25	6.7	0.4	0.042	40	60	(252(267(274 (261(270(287	
MARGAUX CHATEAUX	1 250	54	120	26.5	0.7	< 0.01	34	220	Aux environs de 90 m	

TABLEAU II (5)

EOCENE MOYEN (Suite)

LIEU	F µg/l	Cl mg/l	Br µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
MARGAUX MUNICIPALITE	I 940	II4	I20	58	0.8	< 0.0I		540	I48 - I68	
MOULON	935	I5.2	I0	II.5	0.6	0.0I6	32	I00	(I2I (209 (252 (268 (340 (356 (I30 (2I5 (264 (296 (344 (364 EM EM EM EM EI EI	Crétacé à 370
PAUILLAC 3	I60	I5.3	< 80	I.5	0.2	< 0.0I	70	35	(I36 - (254 (206 - (28I	
PAUILLAC 4	I40	I6	< 40	6.5	0.I	< 0.0I	24	48	I26 - 282	
LA REOLE	895	2I.8	20	I9.6	0.2	< 0.0I	35	89	243 - 302	
St ANDRE DE CUBZAC	< 5	I7.5	35	4.2	0.3	0.064	40	29	240 - 258	
St CHRISTOLY DU MEDOC	50	324	2 500	8.2	0.7	< 0.0I	20	64	56 - 95	
St ESTEPHE	325	25.3	20	2.8	0.2	< 0.0I	20	6I	I22 - I55	
St FOY LA GRANDE	805	24.4	II0	I5	0.5	< 0.0I	I0	66	286 - 327	
St SEURIN S/ISLE	240	40.5	60	8.5	0.2	0.0I5	< 2	32	2I7 - 266	
SAUVETERRE DE GUYENNE	865	I6.5	60	9.6	0.3	0.03	I0	9I	234 - 279	
SERVANTIN VILLENAVE D'ORNON	665	I0	70	I4	0.3	< 0.0I	< 2	88	267 - 322	
TALENCE FACULTE	725	20.25	90	22	0.3	< 0.0I	60	92	339 - 350	
VILLENEUVE DE BLAYE	75	I8	< 40	9.9	0.4	< 0.0I	22	I6	92 - I36	

TABLEAU II (6)

OLIGOCENE

LIEU	F^- µg/l	Cl^- mg/l	Br^- µg/l	I^- µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce^{3+} µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATIONS
ANDERNOS	I25	38.9	84	6.8	0.2	0,04	40	I5	234 - 279	
BARP N°2	50	I7.5	30	I.6	0.5	0.0I	70	I0	I33 - 203	
CELLULOSE DU PIN	90	45.9	I60	5.2	0.7	0.0I	40	36	I55 - 262	Crétacé à 180 m Eocène absent
PESSAC N° 2	35	28.9	45	5.4	5.3	0.0I5	50		3I - 40	Stampien
SALLES	605	24.7	< 20	3.9	0.2	0.0I6	I0	33	I06 - I40	

TABLEAU II (7)

MIOCENE

LIEU	F. µg/l	Cl mg/l	Br µg/l	I µg/l	U µg/l	Th µg/l	Ce µg/l	B µg/l	CREPINAGE	OBSERVATION
BARP COMMUNAL	65	I5.8	< 40	3.4	0.3	< 0.0I	I0	44	40 - 77	
CAZAUX	20	27	7 000	4	0.3	0.02	30	2I	98 - I22	
CUDOS	40	I8.4	I 000	5.5	0.3	< 0.0I	24	I2		
GOUALADE	65	I3.2	< 20	2.7	I.2	< 0.0I	60	30	27 - 34	
LERM ET MUSSET	65	I0.7	< 20	3.I	0.4	< 0.0I	45	I7	34 - 5I	
LESPARRE	I20				0.6					

DESCRIPTION

AUTOANALYSEUR

Le principe de l'appareillage Technicon est un dosage colorimétrique où la loi de BEER est applicable c'est-à-dire :

- que si le rayonnement incident sur la cuve de mesure est monochromatique,
- que si l'absorption se fait dans un milieu uniforme,
- que si la concentration de la solution absorbante n'est pas trop élevée.

$$\text{Densité optique} = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon l.c.$$

où :

I_o = intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution

I = intensité du faisceau lumineux à la sortie de la solution

l = longueur de la cuve de mesure

c = concentration du corps absorbant

ε = coefficient d'extinction.

Pour satisfaire à ces conditions l'échantillon, prélevé en continu, est mélangé avec des réactifs caractéristiques de l'élément à doser. La réaction colorimétrique étant effectuée, le flux liquide traverse un colorimètre monté en parallèle avec enregistreur qui indique toute variation de densité optique dans la réaction effectuée.

APPAREILS POUR L'ANALYSE

a) - LA POMPE

Les pompes péristaltiques que nous utilisons peuvent supporter 15 tuyaux souples. La vitesse de rotation de la pompe est absolument constante, les débits des liquides varient en fonction du diamètre

.../

intérieur du tuyau que l'on choisit. Il varie de diamètre 0,1 à 2,8 mm ce qui correspond à des variations de débit de 0,015 ml/mn à 3,9 ml/mn.

On utilise trois sortes de tuyaux :

- le tygon pour les réactifs autres qu'acides forts et solvants

- le solvaflex pour certains solvants organiques

- l'acidflex pour les acides forts.

b) - BOBINES DE MELANGE ET DE DELAI

Dans les bobines de mélange le liquide circule de bas en haut ou vice versa afin que les réactifs et l'échantillon s'homogénéisent.

Il est indispensable d'ajouter une bobine de mélange après l'introduction d'un nouveau réactif. Parfois plusieurs bobines sont nécessaires pour obtenir une bonne homogénéisation (voir manifold).

Pour une réaction colorimétrique c'est après un certain temps t que l'on obtient un développement maximum de la coloration.

Pour matérialiser ce temps t le liquide circule dans une bobine de délai.

Certaines réactions colorimétriques se développent rapidement et plus complètement à une température supérieure à la normale. Dans ce dernier cas la bobine de délai est plongée dans un bain thermostatique équipé d'un thermomètre à contact.

Quand la réaction est complètement développée le liquide parvient au colorimètre.

c) - COLORIMETRE

Pour être dans les conditions où la loi de BEER est applicable c'est-à-dire :

$$\text{Densité optique} = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon . l . c .$$

Le colorimètre est composé :

- d'une lampe au tungstène

- de filtre approprié à chaque analyse afin d'obtenir un faisceau monochromatique

- d'une cuve de mesure tubulaire, où le flux liquide circule, d'une longueur optique de 15 mm ou de 50 mm.

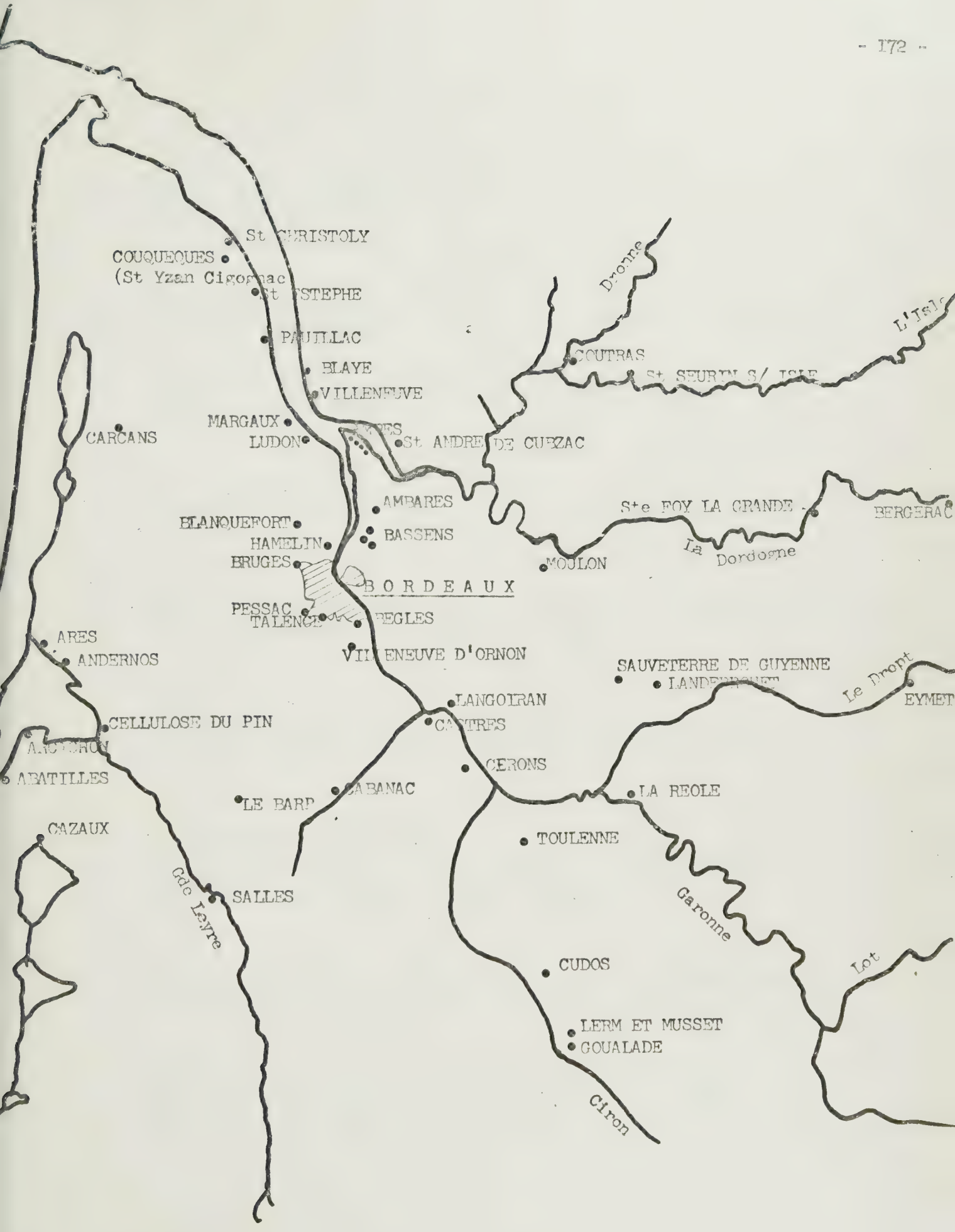
.../

suivant la sensibilité de l'analyse que l'on désire obtenir :

- d'une cellule photoélectrique de mesure
- " " " de référence

de façon à annuler les fluctuations de la lampe les deux cellules sont montées en opposition.

Le colorimètre est monté en parallèle avec un enregistreur qui em amplifie le signal et indique les variations de densité optique dues à l'analyse de l'échantillon.


St CHRISTOLY
COUQUEQUES
(St Yzan Cigonac
St ESTEPHE
PAUILLAC
BLAYE
VILLENEUVE
MARGAUX
LUDON
CARCANS
St ANDRE DE CUBZAC
AMBARES
BLANQUEFORT
BASSENS
HAMELIN
BRUGES
B O R D E A U X
PESSAC
TALENCE
BEGLES
ARES
ANDERNOS
VILLENEUVE D'ORNON
CELLULOSE DU PIN
LANGOIRAN
CASTRES
ABATILLES
CERONS
LE BARP
CABANAC
LA REOLE
CAZAUX
TOULENNE
SALLES
Cdc Leyre
CUDOS
LERM ET MUSSET
GOUALADE
Ciron
Garonne
Lot
Dronne
COUTRAS
St SEURIN S/ ISLE
Ste FOY LA GRANDE
BERGERAC
La Dordogne
MOULON
SAUVETERRE DE GUYENNE
Le Dropt
EYMET

B I B L I O G R A P H I E

1 - WILLARD (H.H.), WINTER (O.B.)
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.
(I933) - 5 - 7

2 - Rapport interne - Section Protection - Pierrelatte - n° 32
Appareil à distillation

3 - Rapport interne - Section Protection Pierrelatte - n° 94
Méthode dosage F^- AFNOR

4 - DPC PIERRELATTE (I965)
Dosage volumétrique du Fluor.

5 - VRESTAL (J.)
Dosage indirect des fluorures par complexométrie à l'aide de sel de plomb.
Coll. Czech. chem. comm. (I958) 23 886-8

6 - LEONARD (M.A.)
Determination of Fluoride by complexometric tritration.
Analyst 88 (I963) 404-6

7 - CHAMBIONNAT (A.), MONTEL (G.)
Sur un nouveau dosage potentiométrique du fluor par précipité sous forme de fluorure de Lanthane
Bull. Soc. Chim. de France (I963) - 362-365

8 - Conditions de dosage photométrique du fluor avec le réactif arsenazo.
Zh. anal. Khim. S S S R (I96I) 322-33.

9 - LOTHE (J.J.)
Differential spectrophotometric determination of fluoride.
Anal. Chem. 28 (I956) 949-53

.../

10 - ASHLEY (R.P.)
Zirconyl - Alizarin chelate in spectrophotometric determination of trace amounts of fluorine.
Anal. chem. 32 (I960) 834-6

11 - LIM (C.K.)
An Improved Reagent for Determining fluoride in Potable Water.
The Analyst 87 (I962) I97-20I

12 - PARISSAKIS (G.)
Structure of the Zirconium-Alizarin S complex in relation to pH changes
Analytica chimica Acta 29 (I963) 220-6

13 - MEYLING (A.H.), MEYLING (J.)
A modified zirconium-Alizarin method for determining fluoride in natural waters.
The Analyst 88 (I963) 84-87

14 - PALIN (A.T.)
Improved methods for determining fluoride in water.
Journal Water Engeneering (1963) 347-55

15 - The determination of microgramm quantites of fluoride. The use of the aluminium. Eriochrome cyanine complex.
Analytica chimica acta. 14 (I956) 368-80

16 - BENGER (H.)
Dosage spectrophotometrique du fluor dans l'eau de boisson.
Ark Hgg. Bakteriol Dtsch (I96I) 145 586-93

17 - DEBIARD (R.), DUPRAZ (M.L.)
Teneur en ion F^- des eaux de la Savoie.
Rev. Géogr. Alp. Fr.
53 (I965) 643-650

18 - MEGREGIAN (S.)
Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium-Eriochrome Cyanine R
Analytical chemistry 26 (I954) II6I-II66

.../

19 - OELSCHLAGER (W.)
Dosage du fluor en quantités infimes.
Z. Anal. chem. (1961) 191 408-416

20 - Fluoride ion in industrial water.
ASTM Standard (1964) 202-212

21 - GLASO (O.S.)
Determination of fluorine in Gre and apatite
Analytica Chimica Acta 28 (1963) 543-50

22 - ROMAN VALACH
Die Bestimmung Kleiner Fluormengen
Talanta (1962) 9 341-48

23 - SARMA (P.L.)
Spectrophotometric determination of fluoride by zirconium-Eriochrome cyanine R.
Analytical chemistry 36 (1964) 1684-5

24 - BELCHER (R.), LEONARD (M.A.), WEST (T.S.)
Submicromethods for the Analysis of organic compounds. Determination for fluorine.
J. Chem. Soc. (1959) 3577

25 - BELCHER (R.), LEONARD (M.A.), WEST (T.S.)
J. Chem. Soc. (1958) 2390

26 - BELCHER (R.), LEONARD (M.A.), WEST (T.S.)
Talanta (1959) 2 - 92

27 - BRUNGIE (G.F.), PFLAUM (R.T.)
The Direct spectrophotometric determination of fluoride ion.
Iowa Academy of Science 69 (1962) 186-193

28 - GREENHALGH (R.), RILEY (J.P.)
The determination of fluorides in natural waters with particular references to sea water.
Analytica Chimica Acta 25 (1961) 179-88

.../

29 - WEST (T.S.)
New spectrophotometric inorganic reactions of very high selectivity and sensitivity.
J. Anal. chem. 2I (I966) 8I8-22

30 - HANOCQ (M.), MOLLE (L.)
Etude sur le dosage spectrophotometrique direct de l'ion F^- à l'aide du complexe Ce (III) - Al. complexon
Analytica Chimica Acta 40 (I968) I3-25

31 - PFLAUM (R.T.), FROHLIGER (J.O.).
The direct potentiometric dtermination of Bromide Ion.

32 - WINE FORDNER (J.O.), TIN (M.).
Separation of trace quantities of bromide from large amounts of chloride by a distillation méthod and measurements of the bromide by précision Null-Point potentiometry.
Analytical chemistry - 35 - (I963) - 382-86.

33 - Rapport interne PIERRELATTE S.P. n° 18
Etude de la vitesse d'écoulement de la nappe prhéatique.

34 - PERCHARD (J.P.), BUVET (M.), MOLINA (R.).
La chrono-ampérométrie linéaire par redissolution, application aux halogénu...
Rapport C.E.A. R. - 3 030.

35 - DE GEIRO (R.C.), RIEMAN (W.).
Anal. chem. 26 - 1840 - (I954)

36 - BENN
Bromine and its compounds

37 - ELBEIH (M.).
Determination photometrique de Br^- dans l'eau
Chemist. Analyst. 54 (1) - 8-9 (I965)

..../

38 - HUNTER (G.).
The microdetermination of bromide in présence of chloride.
The Analyst (1954) - 79 - 467

39 - WILLEMART et CHAUX
Les grandes fonctions de la chimie organique

40 - CHARLOT
Analyse quantitative p. 476.

41 - HASLAM (J.).
Analyst (1950) - 75 - 343

42 - POHL (F.A.).
Z. Anal. chem. (I956) - 149 - 68

43 - STENGER (V.A.), KOLTHOFF (J.M.).
The detection and colorimetric estimation of micro quantities of bromide.
Journ. Amer. Chem. Soc.
(1935) - 57 - 83I

44 - BALATRE (P.).
Contribution à l'étude du microdosage du brome en vue d'applications biologiques.
Thèse I939.

45 - GUYOT (A.M.), BALATRE (P.).
Le brome total dans les boissons.
Ann. Fals. Expertise chim. (I966) - 329

46 - JAULMES (P.).
Teneur en chlore et en brome des vins
Chimie Anal. (I962) - 44 - 327

.../

47 - LATIMER W.M.
Table de Potentiel d'oxydo réduction
Techniques de l'Ingénieur K 760 - 11

48 - RODIER
Analyse chimique et physico-chimique de l'eau
2ème édition - p. 345

49 - SOKOLOV
Manuel méthodique pour la détermination des micro-éléments des eaux naturelles dans les recherches des gisements miniers.
Moscou - Gosgeoltekhizdat - p. 328

50 - RODIER
Analyse chimique et physico-chimique de l'eau : eau naturelle, eau usée
Classification actuelle des éléments
p. 352

51 - GODIN, ARCHIMBAUD
Rapport C.E.A. n° 3 145

52 - RICHTER (H.G.),
A radiometric method for determination of iodide in natural waters
S.A.R. 65-19 Juillet 1965 CEA/CEN/G

53 - CANCEV (N.), KOEV (K.)
Microdosage quantitatif d'ions de chlore et d'iode
C.R. Acad. Bulg. Sci., 14, 3, 247-250 (1961)

54 - BRAUN (D.E.)
Fluorescein as a spectrophotometric determination of micro-amounts of iodine
Dissertation abstracts 4, 26, 1887-1888 (1965)

55 - FUCHS (J.), JUNGREIS (E.), BEN-DOR (L.)
The spectrophotometric determination of iodate and iodide with p. aminophenol
Anal. chim. Acta. 31, 187-189 (1964)

56 - SAVICHEV (E.I.), VASIL'EVA (I.G.), GOLOVIN (E.I.)
Determination de traces d'iode
ZAVODSK. LAB. 29 (12) 1431-2 (1963)

57 - LAPIN (L.N.)
Detection and determination of iodine by conversion of I to I_2Cl^- and I_2Br^-
MANCHN. TR. SAMARKANDSK. MED. INST. 21-166-72 - (1962)

58 - AKIHISA TOMONARI
Spectrophotometric determination of traces of iodide and bromide
Nippon Kagaku Zasshi 83, 459 -I962)

59 - SANDELL (E.B.), KOLTHOFF (I.M.)
Determination of trace of iodide
J. Am. Chem. Soc. 56, I426 (I934)

60 - SIDORENKO (A?N.)
Kinetic method of determining micro-amounts of iodine in metallic silicon and germanium
ZAV. LAB. 30 (9) - I058-60 (I964)

6I - DUBRAVCIE
Determination of iodine in natural waters
Determination of iodine in common salt by the catalytic reduction of ceric ions
Analyst 80, 295-300 (I955)
" 80, I46-53

62 - COSTACHE (C.), JUNIE (E.)
Catalytic-titrimetric microdetermination of I in drinking water and salt
FARMCIA 9, 93-IOI -I96I-

63 - COSTACHE (C.), - JUNIE (E.)
Catalytic-titrimetric microdetermination of iodine in potable waters and in salts
CERCETARI CHIM. 11, 2, 331-7 (I960)

64 - BARKER (S.B.)
Ceric Arsenite réaction for detection of organic iodine
BIOCHEM J. 84, 120-1 (I962)

65 - JUNGREIS (E.), GEDALIA (I.)
Ultra microdetermination of iodine in drinking water on the basis of Feigl's catalytic reaction
Mikrochim Acta 145-9 (I960)

.../

66 - MILLER (A.D.), SCHNEIDER (L.A.)
Determination of microamounts of iodine in natural waters by a catalytic method
Zh. Analit. Khim. 18, 371-6 (I963)

67 - LACHIVER (M.F.)
Etude du microdosage de l'iode par la méthode catalytique
Annales de chimie 10, 12, 92-I34 (I955)

68 - LACHIVER (M.F.)
Application de la méthode catalytique au microdosage de l'iode dans les milieux biologiques
Annales pharm. Franç. 14, 41-57 (I956)

69 - GODIN - ARCHIMBAUD
Rapport C.E.A. n° (en cours de parution)

70 - DE GEISO (R.C.), RIEMAN (W.) III
Anal. chem. 26 I840 (I954)

7I - FORREST (G.), HOUSTON
Microdetermination of iodine in plan material
Analytical chemistry - 22 - n° 3 (I950) 493-4

72 - KIRKPATRICK (H.F.W.)
The determination of iodine in blood serum
The analyst - 78 (I953) - 348

73 - CHANEY (A.L.)
Instrumental improvements for microdetermination of protein-bound Iodine in blood.
Anal. chem. 22 (I950) 939.

.../

74 - PINTA
Recherche et dosage des éléments traces
p. 258

75 - BERANA (R.), BERLIN (M.)
Séparation de l'iode à partir d'un barreau d'uranium
Rapport C.E.A. R 3259

76 - MALMSTADT (H.V.)
Ultra determination of iodine by a rapid automatic reaction rate method
Anal. chem. (1963) 35 - 2 157

77 - L.S. BIRKS - E.J. BROOKS
Analysis of Uranium solutions by X. RAY
Analytical Chemistry - 23 (1951) - 707-9

78 - H.F. WALDRON
Alkaline peroxide colorimetric methods for the determination of uranium
U.S.A. Atomic Energy W - 14 - 108 - Eng. 8 McW 1499

79 - DAVID DYRSSEN - SOLOCIG EKBERG
A new spectrophotometric method for the determination of U (VI)
Acta chem. Scand. 16 - (1962) - 785

80 - K.S. KOPPIKER - K.B. GAJANKUSH
Spectrophotometric detection of uranium with 8 hydroxyquinoline in acetone - pyridine medium
Atomic Energy - Bombay (1965)

81 - J. KORKISCH - G.E. JANAUER
Spectrophotometric detection of µg quantites of hexavalent uranium
Analytica chimica acta - (1961) - 85

82 - J. HAVEL - L. SOMMER
Spectrophotometric uranium determination with 5-sulfosalicylic acid
Collect. Czech. chem. commun 33 529 - 1968

83 - MAKOTO OTOMI
The spectrophotometric determination of uranium with xylenol orange
Analytical chemistry - 36 n° 2 - 140

84 - J. KORKISCH - G.E. JANAUER
Spectrophotometric determination of microgrammes amounts of uranium with solochrome Fast Red
Analytica chimica acta - 25 - (1961) - 463

85 - CETAMA :n° 128
Dosage spectrophotometrique de l'uranium

86 - A.L. HENICKSMAN - A.D. HUES
Dosage spectrophotometrique de l'uranium à l'aide d'arsenazo
Los Alamos scientific laboratory- Rapport L.A. 3 103 - Juillet I964

87 - V.F. LUK' YANOV - S.B. SAVIN
Photometric determination of microquantites of uranium with arsenazo III
Zhur anal. Khin 15 - 311-14 (I960)

88 - A.A. NEMODRUCK
Photometric determination of U natural waters with the aid of arsenazo III
Radiokhimiya 8 (2) - 248-5I - (I96I)

89 - SINGER - MARECER
Le dosage de traces de l'uranium dans l'eau
Chimie analytique All. (I963) - 196 - 321-3

90 - P.N. PALET - A.A. NEMODRUCK
Special extraction - photometric determination of uranium with arsenazo III
Radiokhimiya - 3 - 181-6 - (I96I)

9I - HIROSHI ONISKI
Separation of uranium with thorium by tri-isoctylamine extraction and photometri
determination of uranium with arsenazo III
Bulseki Kagaku 14 - 1141-6 - (I965)

92 - J.H. YOE - F. WILL
Colorimetric determination of uranium with dibenzoylméthane
Analytical chemistry - 25 (8) - 1200-4 (I953)

93 - P. BLANQUET
Dosage colorimetrique de l'uranium par le dibenzoylméthane
Analytica chimica acta - 16 - (I957) - 44-52

94 - C.A. HORTON - J.C. WHITE
Colorimetric determination with dibenzoylméthane
Analytical chemistry - 30 (11) - I958 - 1779-I784

95 - C.A. FRANCOIS
Rapid spectrophotometric determination of submilligramm d'uranium
Analytical chemistry - 30 (1) - (I958) - 50-56

96 - YOSHIMI - UMEZAKI
The spectrophotometric determination of uranium with dibenzoylméthane
Analytica chimica acta (I963) - 36 (7) - 769-773

.../

97 - CETAMA n° 127
Extraction de l'uranium par une amine tertiaire à longue chaine en milieu sulfurique

98 - CETAMA n° 39
Extraction par acétate d'éthyle

99 - C.W. THOMAS
The determination of uranium in water
Atomic energy U.S.A. H.W. 7337

I00 - HUNT E.C.
The examination of natural waters for uranium
N.C.L./A.A. S 38 (I958)
Department scientific industrial Pés. Teddington Middlesex - England
N.C.L. A.E.S. 38 (I958)

I0I - SMITH G.H. - CHANDLER T.R.D.
A field method for the determination of uranium in natural waters
Ind. international conf. Peaceful Uses Atome Energy - p. 298 - (I958)

I02 - MOEKEN H.H. - VAN NESTE W.A.H.
Determination de µg de l'uranium par absorption avec la rhodamine B
Analytica chimica acta - 37 - 480 - (I967)

I03 - C.W. SILL - H.E. PETERSON
Fluorescence test for uranium in aqueous solution - 19 - (I947) - 646-51

I04 - G. ALBERTI - A. SAINI
The formation of highly fluorescent zinc phosphate in the presence of uranium and its application to the direct fluorimetry of uranium in aqueous media
Analytica chimica acta - 28 - (I963) - 536-42

I05 - N.R. ANDERSEN - D.M. HERCULES
Fluorometric determination of uranium with rhodamine B
Analytical chemistry - 36 - (I964) - 2138-41

I06 - CLINTON ENGINEER WORKS - OAK RIDGE
Determination of uranium by fluorescence
Contarct n° W 740I

.../

I07 - E.N. WISE
A fluorimetric method for the determination of uranium
Los Alamos scientific laboratory - A.E.C.D. 3 032

I08 - M.D. YEAMAN
Fluorimetric determination of uranium in PO_4H_3
Atomic Energy - U.S.A. - DOW - 65 - Décembre I95I

I09 - CETAMA n° 43
Dosage de l'uranium par fluorimetrie - (I96I)

II0 - CETAMA n° 44
Dosage de l'uranium par fluorimetrie - (I96I)

III - CETAMA N° 45
Dosage de l'uranium par fluorimetrie - (I96I)

II2 - F.B. BARKER - J.O. JOHNSON
Determination of uranium in natural waters

II3 - G. WELFORD - J. ALERCIO
Determination of traces of uranium in blood
Atomic energy - U.S.A. - MYO 4000 -

II4 - C. RONTEIX - G. HUGOT
Dosage fluorimetrique de l'uranium urinaire
Rapport C.E.A. 1 706

II5 - M. VAYSSIERE - B. TREMILLION
Fixation de l'acétate d'uranyle dans une résine échangeuse d'anions
Bulletin de la Société Chimique de France - (I965) - 2099 - I03

II6 - HAZAN - KORKISCH J.
Universal method for the anion exchange separation of uranium and its application to the determination of uranium in sea water, marine sediments and other geological samples
Z. Analytical chemistry - (I965) - I82-6

.../

II7 - G. RUBINSTEIN
Contribution à l'étude du mécanisme d'extraction des chlorures d'uranyle par les amines aliphatiques à longues chaines
Rapport C.E.A. 2 742 - (I965)

II8 - COLEMAN - C.F. BROWN KB.
2ème conférence internationale de Genève (I958) - 7 - 359

II9 - MOORE F.L. -
Analytical chemistry - 30 - 908 - (I958)

I20 - K.A. ALLEN
Analytical chemistry Soc - 80 - 4I33 (I958)

I2I - MOORE F.L.
Analytical chemistry - 29 - I660 - (I957)

I22 - ICHIKAWA F. - UROMOS
Bulletin of the chemi. Soc. of Japon - 33 - 569 - (I960)

I23 - COLEMAN C.F. - BROWN K.B.
Ind. Eng. Chim. - 50 - I756 - (I958)

I24 - BIZOT J. - TREMILLON B.
Bulletin Soc. Chim. de France - 1 - 122 - (I959)

I25 - V.I. TIKHOMIROV
Extraction de l'uranium (VI) par la trioctylamine
Radiokhimiya - (I964) - I87-9I

I26 - V.G. TORGOV - V.A. MIKHAILOV
The extraction of uranyl nitrate by piridine - N oxyde derivatives
Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. - I56 - (I964) - 6I6

.../

I27 - V. PALOMINO - J. PALOMARES
Methodes d'extraction par dissolvants appliquées à l'analyse chimique de l'uranium
Annales de fisica y quimica - (I965) - 30I-I5

I28 - C.J. RODDEN
Analytical chemistry of the Manhattan project T 99 - (I950)

I29 - L. SILVERMAN - L. MOUDY
Nucleonics - 12 - 60 (I954)

I30 PICER. M. STROHAL P.
Determination of thorium and uranium in biological materials.
Analytica chimica Acta - 40 n° 1 - 131 (I968)

I3I R.A. EWINGS - S.J. KIEHL
Oct. 19 (1954) Decl. Mar. 1, 1957
Battelle Memorial Inst.
Refiningof thorium by solvent extraction

I32 Extraction of tetravalent metals with
Di - (2 - éthylhexyl) phosphoric acid
P.H. TEDESCO
Journal inorganic and nuclear chemistry
28 (1966) 3027 - 3033

I33 The extraction of thorium from nitric acid solutions by Di (2 ethylhexyl) phosphoricacid
Taichi SATO
J. Inorg. nucl. chem. (I967) 29 555 - 563

I34 Spectrophotometric Determination of thorium
Henry Petrow.
Anal. chem. 39 265 (I967)

I35 Application of mesityloxyde to the determination of thorium
Harry Levine - F.S. Grimaldi
Geological Survey (I950) 20 p (AECD - 3I88)

I36 GOMEZ - PANTOJA
Determinacion espectrofotometrica de microcantitades de Torio
An. r. Soc. esp. Fio. Quim. Ser. B.
(I963) 59 35I-64

I37 Thorium : its détermination and separation from uranium
M. Venkataramaniah C. Lakshman Rao
J. Sci. Ind. Resear ch. (India) I0 B 254 (I95I)

.../

I38 Analytical chemistry of thorium
M. NAGESWARA RAO - S.V. RAGHAVA RAO
Z. Anal. chem. I42 27.30 (I954)

I39 The separation of uranium from thorium
E.W. Christopherso n
Contract W 7 40I (I956)

I40 Methode CETAMA n° 7I

I4I Determination of γ quantity of thorium
MASAYOSHI ISHIBASHI
Japan Analyst 4 04 - (I955)

I42 Estimation of the microgram amount of thorium
SHINNOSUKE - HIGASHI
Bull. Inst. Chem. Research. Kyoto Univ.
(I959) 37 I98

I43 Determination of thorium
Jun AKAISHI
Nippon Genshiryoku Gakkaishi
4 386-9 (I962)

I44 Séparation of thorium by means of ion - exchange chromatography
NABIVANETS B.N. KUDRITSKAYA L.N.
Journal of Analytical chemistry of the U.R.S.S.
2I (66) 32 - 6

I45 Separation of Ionium (Th^{230}_{90}) ...
by cation - exchange
P.N. PALEI - Z.K. KARALOVA
Journal of analytical chemistry of the U.R.S.S.
2I (66) 782-3

I46 Photometric Determination of traces of thorium
Z.K. KARALOVA - N.P. SHIBAEVA
Journal of analytical chemistry of the U.R.S.S.
2I (I966) II33-5

.../

I47 Anion Exchange separation of thorium from uranium
J. KORKISCH F. TERA
J. Chromatog. 6 (I96I) 530-4

I48 Anion Exchange separation of thorium using Nitric Acid
J. S. FRITZ B.B. GARRALDA
Analytical chemistry (I962) 34 I387-9

I49 Fixation et séparation des éléments thorium et uranium
V. KORGAONKAR
Rapport C.E.A. R - 3222

I50 Anion exchange separation of thorium
J. KORKISCH S.S. AHLUWALIA
J. Inorg. Nucl. chem. (I966) 28 264-6

I5I SARJU PRASAD
Jour. Proc. Inst. Chem. 38 (1966) I8 - 2I
Electrometric estimation of thorium as iodate

I52 BRAHM DEV
J. less - common Metals, Netherl
(I962) 4 286-90
Spectrophotometric determination of thorium with rutin

I53 MAKOTO OTOMO
Japan Analyst (I965) I4 229-235
Spectrophotometric determination of thorium with xylénol orange and methylthymol bleu

I54 Méthodes CETAMA n° 59

I55 Méthode CETAMA n° 70

I56 I.E. STARIK
Zhur. Anal. Khim 14 306 - I2 (I959)
Photometric Determination of micro-quantities of thorium

.../

I57 B. BUDESINSKY - B. MENCLOVA
Talanta (I967) I4 523 - 5
Extractive photometric determination of thorium with arsenazo DAL

I58 R.H. HALL
A E C D - 2437 (UR 47) Nov. I2 I948
A Rapid colorimetric Method for the determination of microquantities of thorium

I59 GOMEZ - PANTOJA
An. r. Soc. esp. Fis. Quim. Ser. B.
(I963) 59 35I - 64
Determinacion espectrofotometrica de microcantidades de Torio

I60 BAZZANO E. - GHERSINI E.
Anal. Chim. Acta. 38 457 (I967)
A Rapid colorimetric method for the determination of thorium in human urine

I6I Zav. Lab. (I965) 3I I325
(Analy. Ab. I4 (I967) I280)

I62 M.A. PAVLOVSKAYA
Gigiena i Sanit. 3I (5) 54 (I966)
Determination of small amounts of thorium in biological materials

I63 H.G. PETROW C.D. STREHLOW
Analytical chemistry 39 (I967) 265-7

I64 SACHINDRA KUMAR DATTA
Anal. chim. Acta I5 42I-5 (I956)
Spectrophotometric Determination of thorium .

I65 C.W. SILL. C.P. WILLIS
Analytical chemistry 34 (I962) 954-64
Fluorometric Determination of Submicrogram quantities of thorium

I66 - DIAROV (M.)
Behavior of boron during formation of salts deposits.
Geokhimiya 2 (I967) 233-8

I67 - HEINERTH (E.)
Le bore et ses combinaisons.
Traité de Chimie Minérale.

I68 - NIKOLAYEV (A.T.)
Physiochemical study of natural borates.
Izd. Akad. Nauk SSSR LENINGRAD (I947)

I69 - GULIAEVA (L.)
Teneur en bore des sédiments marins contemporains
Dokl. Akad. Nauk. SSSR (I948) 60 833-5

I70 - JACKSON (H.), BAILEY (R.E.)
Analyst, I954, 79, 785

I7I - YOUNG (I.G.)
Analyt. Chem., I954, 26, 4, 753-754

I72 - HUNTER (D.L.), PETTERSON (L.L.), STEINBERG (H.)
Analyt. Chim. Acta, I959, 2I, 6, 523-527

I73 - ALLEN (H.), TANNENBAUM (S.)
Analyt. Chem., I959, 3I, 265-268

I74 - MARTIN (F.), FLORET (A.)
Chim. Analyt., I959, 4I, 5, I8I-I85

I75 - BORCHERT (O.)
Talanta, I959, 2, 4, 387-389

.../

I76 - WIEDERKEHR (V.R.), GOWARD (G.W.)
Analyt. Chem., I959, 3I, I2, 2I02-2I03

I77 - FAUTH (M.I.) MACNERNEY (C. F.)
Analyt. Chem., I960, 32, I, 92-93

I78 - DEBRAS-GUEDON (J.), VOINOVITCH (I.A.) LANCELOT (M.)
Chim. Analyt., I960, 42, 9, 437-447

I79 - STRAHM (R.D.) HAWTHORNE (M.F.)
Analyt. Chem., I960, 4, 530-53I

I80 - DEAN (J.A.), THOMSON (C.)
Analyt. Chem., I954, 26, 11, I855
Analyt. Chem., I955, 27, I, 42-46

I8I - FORNWALT
Analyt. Chim. Acta, I957, I7, 6, 597-603

I82 - BUELL (B.E.)
Analyt. Chem., I958, 30, 9, I5I4-I5I7

I83 - DUTINA (D.)
Analyt. Chem., I958, 30, I2, 2006-2008

I84 - AGAZZI (E.J.)
Extraction Flame Photometric Determination of Boron
Analytical Chemistry, 39, (I967), 233-235

I85 - SILVERMAN (L.), BRADSHAW
Analyt. Chim. Acta, I955, 12, n° 2, 175-I85

.../

I86 - KELLY (M. W.)
Analyt. Chem., I95I, 23, 9, I335-I336

I87 - ABRAMSON (E.) KAHANE (E.)
Bull. Soc. Chim. France, I948, II-I2, II46-II49

I88 - MARTIN (J.R.), HAYES (J.R.)
Analyt. Chem., I952, 24, I, I82-I85

I89 - KUNIN (R.), MC GARVEY (F.X.)
Analyt. Chem., I954, 26, I, I04-I09

I90 - KRAMER (H.)
Analyt. Chem., I955, 27, I, I44-I45

I9I - BUSH (G.H.), HIGGS (D.G.)
Analyst, I95I, 76, 909, 683-69I

I92 - D' SILVA (A.P.), SARANATHAN (T. R.)
Spectrochemical determination of boron in graphite.
Atomic Energy Establishment Trombay, A.E.E.T./Spec./4, I964

I93 - FLEET (M.E.)
Spectrophotometric method for determining trace amounts of boron in rocks and minerals.
Analytical chemistry, 39, I967, 254

I94 - CAPELLE (R.)
Le dosage du bore. Techniques utilisées.
Chimie analytique, 45 , I963, 303-3I5

I95 - BERGER (K.C.), TRUOG (E.)
Boron tests and determination for soils and plants.
Soil Science, 57, I944, 26-35

.../

I96 - LENARD (L.), DUSSART (C.)
Chim. Analyt., I955, 37, n° 6, 207-2II

I97 - JOHNSON (E.A.), TOOGOOD (M.J.)
Analyst, I954, 79, 493-496

I98 - FLEET (M.E.)
Spectrophotometric method for determining trace amounts of boron in rocks and minerals.
Analytical chemistry, 39, I967, 253-255

I99 - NIKICHKINA (P.N.)
Méthodes de dosage du bore
Agrokhin Medodology. Issled. Pochv. I965, 333-344

200 - MARTIN (G.), MAES (M.)
Perfectionnement aux méthodes de microdosage colorimétrique du bore.
Bull. Société de Chimie Biologique. 34, I952, II78-II82.

20I - GASSAWAY (J.D.)
Boron determination in sea water and some preliminary results.
Int. J. Oceanol. Limnol. 1, I967, 85-90

202 - GROB (R.L.)
1 - 1' - bis(6 - chloroanthraquinonyl) amine as a reagent for trace amounts of boron.
Analytica chimica acta. 39, I967, II5-I2I

203 - COGAN (J.), MATHIAS (J.J.)
1 1' - Iminodi - (6 - chloroanthraquinone) as a reagent for trace amounts of boron.
Analytica Chim. Acta. I967, 39, II5-I2I

204 - GROB (R.L.), YOE (J.H.)
Determination of micro quantities of boron with two new colorimetri reagents.
Analytica Chimica Acta. 14, I956, 253-262.

.../

205 - DUCRET (L.)
Séparation et dosage de traces de bore dans le silicium. Nouvelle méthode de séparation et de dosage de traces de bore.
Analytica chimica Acta. 17, I957, 2I3

206 - FREMEAUX (P.)
C.E.A. PIERRELATTE, Expérimentation I.T. n° 8I0
Séparation et dosage du bore.
I.T. n° 8I0

207 - CAPELLE (R.)
Microdosage colorimétrique du bore dans les aciers par l'emploi du réactif à l'azométhine H.
Analytica Chimica Acta. 25, I96I, 59-68.

208 - CAPELLE (R.)
Microdosage colorimétrique du bore en milieu aqueux au moyen de réactifs à groupement azoïque ou imine dérivés des acides H et K.
Analytica Chimica Acta. 24 (I96I), 555-572.

209 - TRUHAUT, BOUDENE
Microdosage colorimétrique du bore. Etude analytique d'une réaction et application au dosage dans les milieux biologiques.
Bull. Soc. Chim. de France. 8, I966, 255I-2556.

2I0 - PHILIPSON (T.)
On the microdetermination of boron.
Landstbrukhogs Kolans Analer . 12, I945, 25I.

2II - GREENALGH (R.), RILEY (J.P.)
The development of a reproducible spectrophotometric curcumin method for determining boron and its application to sea water.
The analyst. 87, I962, 970-976.

2I2 - ELWELL (W.T.), WOOD (D.F.)
Determination of boron in zirconium, hafnium and titanium.
Analyst. 88, I963, 475-476.

.../

213 - SILVERMAN (L.), TREGO (K.)
Determination of micro amounts of boron in uranium.
NAA - SR II03

214 - DIBLE (W.T.)
Boron determination in soils and plants simplified curcumin procedure.
Analytical Chemistry. 26, I954, 418-42I.

215 - HAYES (M.R.), METCALFE (J.)
The boron curcumin complex in the determination of trace amounts of boron.
The Analyst. 87, I962, 956-969.

216 - HAYES (M.R.), METCALFE (J.)
The determination of traces of boron in zirconium metal and zirconium alloys.
P.G. Report UKAEA. 39I (S)

217 - CRAWLEY (R.H.A.)
A modification of the curcumin method determining boron for possible application to continuous analysis of aqueous solutions.
Analyst. 89, I964, 749-750.

218 - COURSIER (M.), HURE (J.), PLATZER (R.)
Dosage de traces de bore dans le graphite l'uranium et l'oxyde de béryllium.
Rapport C.E.A., n° 404 (I955)

219 - DUCRET (L.), SEGUIN (P.)
Séparation et dosage de traces de bore dans le silicium.
Application de la méthode d'extraction chloroformique sous forme de fluoborate de tétraphenylarsonium.
Analytica Chimica Acta 17, I957, 207-2I2.

220 - TEULON (F.), DELAUNAY (M.)
Dosage du bore dans les échantillons biologiques et minéraux.
C.E.A. PIERRELATTE, rapport n° 135 SP (I968)

.../

221 - HOLME (A.)
Fluorimetric determination of boron with quinizarin in concentrated sulphuric acid.
Acta Chem. Scand. 21, 1967, 1679-1680.

222 - RIGIN (V.I.)
Fluorometric determination of microquantities of boron in extremely pure silicon tetrachloride.
Zavodskaya Laboratoriya, 33, 1967, 3-4

223 - HOLME (A.)
Fluorimetric determination of boron with chinizarin in SO_4H_2.
Acta Chemica Scandinavia, 1967.

224 - MARCANTONATOS (M.), MONNIER (D.)
Nouvelle méthode spectrofluorimetrique de dosage de traces de bore.
Helvetica Chimica Acta, 47, 1964, 705-710.

225 - MONNIER (D.), MARCANTONATOS (A. et M.)
Dosage fluorimétrique de quantités de bore de l'ordre du submicrogramme par la dihydroxy - 2, 4 - benzophénone.
Helvetica Chimica Acta, 47, 1964, 1980-1986.

226 - MARCANTONATOS (A.)
Etude de quelques nouvelles réactions fluorescentes de l'acide borique et dosage fluorimétrique de quantités de bore de l'ordre du nanogramme.
Helvetica Chimica Acta. 48, 1965, 194-201.

227 - MARCANTONATOS (M.), MONNIER (D.)
Dosage direct de submicrotraces de bore dans la soude de pureté analytique par la méthode fluorimétrique à l'hydroxy 2 méthoxy 4 chloro 4' benzophenone.
Analytica Chimica Acta. 35, 1966, 309-316.

.../

228 - MEITES (L.)
Handbook of Analytical Chemistry - 1963 - 176

229 - BOWEN (E.J.)
Fluorescence quenching in solutions.
The Analyst, 72, 1947, 379.

230 - HOKE (F.B.)
Measurement of fluorescent spectra.
Journal of the optical Society of America, 43, 1953, 400.

231 - O.TOMICEK
Rec. Trav. Chim. (1925) 44 410

232 - H. FURMAN
J. Am. Chem. Soc. (1929) 51 1128

233 - D. HENRIET
Dosage Amperométrique du Cérium
Chimie Analytique 50 (1968) 519-30

234 - HUI-YU YEN, HUNG-DE JEN
Titrage coulométrique avec Mo^{5+}. Dosage de Ce, Cr et V
Acta Chim. Sinica 32 (1966) 191-5

235 - H. SAKURAI
Coulometric with electrolytically generated stannous ions
J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 64 (1961) 2121-24

236 - L.E. SMYTHE
Integrated current source for automatic coulometric titrations
Procee dings of the 15 th Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry
Lisbon 1956, 924-36

237 - J.J. LINGANE, J.H. KENNEDY
Coulometric titration of iron, cerium and vanadium with titanous ion
Anal. Chim. Acta 15 (1956) 465-72

238 - D.G. DAVIS
The determination of mixtures of iron and cerium by controlled potential coulometric analysis with a platinum electrode.
J. Electroanal. Chem. 1 (1959) 73-8

239 - A.V. NIKOLAET, A.A. SOROKINA
Cerium Extraction with tributyl-phosphate
Zhur. Neorg. Khim. 3 (I958) I60-4

240 - D. SCARGILL, K. ALCOCK
Tri-n butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates
J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (I957) 304-I4

24I - G. EREMIN, V.V. RAETSKAYA
The use of tributyl phosphate for extracting microamounts of cerium during steel analysis
Journal of analytical chemistry of the U.R.S.S. 2I (I967) II62-4

242 - S. SIEKIERSKI
Extraction from perchloric acid by tributyl phosphate
J. Inorg. Nucl. Chem. I2 (I959) I29-35

243 - P.H. TEDESCO
Extraction of tetravalent metals with Di (2 - ethylhexyl) phosphoric acid III - Cerium
J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (I967) 28I3-I7

244 - D.F. PEPPARD, C.W. MASON
Use of dioctyl phosphoric acid extraction in the isolation of carrier free Y 90 - La 140 - Ce 144
J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (I957) I4I

245 - G. CHARLOT
Analyse quantitative minérale
p. 676

246 - THOMAS, L. MARPLE
Photometric titration of cerium (III)
Anal. Chem. 28 (I956) I892-4

247 - L. GORDON, A.M. FEIBUSH
Spectrophotometric determination of cerium after oxydation to cerium (IV) with lead dioxide.
Anal. Chem. 27 (I955) I050-1

.../

248 - G. TELEP, D.F. BOLTZ
Ultraviolet spectrophotometric determination of cerium III
Anal. Chem. 25 (I953) 97I-3

249 - H.L. GREENHAUS, A.M. FEIBUSH
Ultraviolet spectrophotometric determination of cerium III
Anal. Chem. 29 (I957) I53I

250 - E. MONTIGNE
Bull. Soc. Chim. de France 6 (I939) 889

25I - LOWELL L.H.
Spectrophotometric determination of cerium with sulfanilicacid
Dissert. Abstr. B. U.S.A. 27 (I967) 3424-5

252 - SEIZO MISUMI
Determination of cerium III
Bull. Yamagata Univ. 4 (I95I) 3I9

253 - B. KASTERKA, S. OSTROWSKI
Colorimetric determination of cerium with N - N' - bis (β - hydroxypropyl) - O - phenylediamine
Chem. Anal II (I966) II35-40

254 - ZYGMUNT MARCZENKO
Dosage spectrophotométrique de différents métaux
Analytica Chimica Acta 3I (I964) 224

255 - CHERKESOV A.I.
Dosage photometrique du cérium
Zh. Anal. Khim. S.S.S.R. 16 (I96I) 364-5

256 - G. SOMIDEVAMMA, M.S. SARMA
p. Aminoacetophenone as a reagent for the colorimetric determination of cerium IV
Talanta 14 (I967) 86I-3

257 - E.K. KORCHEMNAYA, V.I. NAMMOVA
The photometric determination of cerium in cast iron and steel
Inst. Geokhim i Analit Khim (I963) 288-9

.../

258 - A.A. NEMODRUK
The mechanism of reactions of Arsenazo III and its analogs with metal cations
Zh. Analit. Khim. 19 (I964) 790-8

259 - L.M. BUDANOVA
Dosage photometrique du cerium et d'autres éléments des terres rares avec emploi de l'arsenazo III
Zh. Anal. Khim. 20 (I965) 320-4

260 - W. WESTWOOD, A. MAYER
The determination of Ce in Cast Iron
The Analyst. 73 (I948) 275

26I - SEIZO MISUMI
Spectrophotometric determination of microgram amounts of cerium with 2 - methyl - 8 - quinolinol
Analytical Chemistry 34 (I962) I723-6

262 - HIROSHI ONISHI
Spectrophotometric determination of cerium with thenoyltrifluoroacétone
Analytical chemistry 35 (I963) I887-9

263 - KIBA, OHASHI
Bull. Chem. Soc. Japan 33 (I960) 8I8

264 - HAGIWARA
Technol. Reports Tohaku Univ. 19 (I954) 73

265 - HAGIWARA
Technol Reports Tohaku Univ. 18 (I953) 32

266 - P.G. MANNING
Can. J. Chem. 41 (I963) 658

267 - R. BERTRAND
Analyse par dilution isotopique
Rapport n° 167, S.P. PIERRELATTE

.../

268 - J. RUZICKA, J. STARY
Substochiometry in radiochemical analysis
Ed. Pergamon Press

269 W.A. ARMSTRONG
A fluorimetric procedure for the determination of cerous ion
Analytical Chemistry 35 (I963) I300-1

270 - N.S. POLUEKTOV
Fluorimetric determination of micro amounts of cerium in rare earth preparations
Journal of analytical chemistry of the U.R.S.S. 22 (I967) 604-8

27I - G.F. KIRKBRIGHT, T.S. WEST
Some spectrofluorimetric applications of the cerium (IV), cerium (III) system
Analytical Chimica Acta 36 (I966) 298-303

272 - FURUKAWA MASAMICHI, SASAKI SHOZO
Spectrofluorometric determination of cerium in high-purity rare earth oxides
Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 17 (I968) 25I-6

273 .- CHAN. TI HUU
Fluorimetric determination of cerium III by means of 4 - {(2,4 dihydroxy-phenyl) azo} 3 - hydroxy - 1 - naphtalenesulfonic acid
Zh. Anal. Khim 24 (I969) 688-92

276 - M. VIGNEAUX
Le Bassin d'Aquitaine
Colloque sur le Paléogène - Bordeaux Sept. 62

277 - A. VATAN
Rythmes de la sédimentation en Aquitaine au Crétacé et au Tertiaire
Congrès International. Géol. Londres 1948 - Partie 04

278 - A. RECHIMIAC
Etude sédimentologique des principales formations détritiques du Paléogène Aquitain
Thèse de Doctorat de Géologie approfondie. Fac. des Sci. Bordeaux 1962

279 - A. KLINGEBIEL - C. LATOUCHE
Aspects généraux de la sédimentation argileuse dans les faciès littoraux du Paléogène d'Aquitain
Developments in Sedimentology Vol. 1 Ed. L.M.J.U. van Straaten (1964)

280 - J.P. LALANNE DE HAUT
Etude sédimentologique des "sables inférieurs" du Bordelais
Thèse 3ème cycle Univ. Bordeaux (1961)

281 - M. LABRACHERIE
Les Bryozoaires éocènes du sous-sol du Bordelais
Thèse de Doctorat de Géologie approfondie - Fac. des Sci. Bordeaux (1961

282 - R. DESERGES
Contribution à l'étude sédimentologique des "Sables Inférieurs" du Bordelais
Thèse de 3ème cycle - Fac. des Sci. Bordeaux 1969

283 - M. VEILLON - M. VIGNEAUX
Interprétation stratigraphique nouvelle de l'Eocène du forage des Abatilles près d'Arcachon
C.R. summ. Soc. Géol. Fr. 159 (1961)

284 - J. ALVINERIE - C. LATOUCHE
C.R. Acad. Sc. Paris t. 264 (1967) 1003-5

285 - L. PRATVIEL
Bull. B.R.G.M. n° 2 (1967)

286 - M. ARCHIMBAUD - R. BERTRAND
Dosage des bromures dans les Eaux
Chimie Analytique (1970) 531-3

.../

287 - M. ARCHIMBAUD - A. NOEL
Dosage du thorium dans les eaux
Chimie Analytique (à paraître - envoyé en février I970).

288 - ATAMAN
Association des sédimentologistes français
I.F.B. I2.V.I966

289 - ZACHARIASEN W.H.
The Crystal lattice of boric acid
Zeit, für Kristall, 88 p. 150 (I934)

290 - G. CHARLOT
Analyse qualitative et les réactions en solution
Ed. MASSON p. 342

29I - RODIER
L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau
p. 345

292 - H. RIEHM - F. QUELLMALZ
Vol. centenaire de la Station Agronomique d'Augustemberg (I959) - 171

293 - M. SCHOELLER
La Géochimie du bore dans la nappe des sables inférieurs du Bassin d'Aquitaine
Journées B.R.G.M. - Septembre 69 - BORDEAUX

294 - REYNOLDS R.C.
Chemical béhaviour of boron during the metamorphism of carbonate rocks
Géoch. Cosmoch. Acta (I965) IIOI

295 - O. DUCASSE
Essai d'interprétation paléogéographique de l'Eocène Nord-Aquitain
B.S.G.F. (7) IO XII (I969)

296 - O. DUCASSE
Contribution à la stratigraphie de l'Eocène Nord-Aquitain
B.S.G.F. (7) , X, (I968) p. I96-I99

297 - A. KLINGEBIEL
Bull. de l'institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine
n° 2 (I967)

.../

298 - REYNOLDS R.C.
The concentration of boron in Precambrian sea
Géoch. Cosmoch Acta 29 (I965) I

299 - M.L. KEITH - E.T. DEGENS
Géochemical indicators of marine and fresh water sediments
Research in geochemistry in Abelson p, 38 (I959)

300 - A.F. FREDERICKSON - R.C. REYNOLDS
Geochemical method for determining paleosalinity
Clays and Clay Miner (8th Nat. Conf. I959) 203 - (I960)

30I - H. SCHOELLER
Les eaux souterraines
Masson

302 - CASTANY
Traité Pratique des eaux souterraines
DUNOD p. 6I5

303 - P. LEVEQUE - J. SEVERAC - M. VIGNEAUX
Premiers résultats d'activation ^{14}C d'eaux de nappes superficielles et profondes en Aquitaine
C.R. Acad. Sc. 268 (I969) I7 - 9

304 - A. CAZAL - P. POUCHAN - M. SCHOELLER
C.R. Acad. Sc. t. 263 (I966) I265

305 - ALEXITS Georges
Les méthodes mathématiques en chimie
Masson